N° d'ordre :
772

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Walter STUCKENS

1re *THÈSE*

Contribution à la connaissance de la cémentite pure et de quelques cémentites substituées

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 20 Octobre 1962 devant la Commission d'examen :

MM. CHAUDRON — *Président*
MICHEL, COLLONGUES — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538122_0020

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géometrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathémat.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT ...	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
GAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physico-chim
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

UNIV. LEIDEN BIBL.

PROFESSEURS *(suite)*

ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
BRICART	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA		Etudes des mol. naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radioéléments.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biol. végétale (S.P.C.N.)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique
COMOLET	T	Mécanique des fluides
CORABŒUF		Physiologie animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.)
MALGRANGE	T	Techn. math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Phys. E.N.S. (Orsay).
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Math. E.N.S. féminine
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.

Secrétaire Général . . . . . R. POULLAIN.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ MICHEL
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Respectueuse et profonde gratitude

A MES PARENTS

A MES BEAUX-PARENTS

Témoignage de reconnaissance

A MA FEMME

A MA FILLE

Témoignage d'affection

Nous prions notre Maître, M. André Michel, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à nos recherches et l'intérêt constant qu'il nous a témoigné en nous prodiguant conseils et encouragements.

Nous prions M. le Professeur Chaudron, Membre de l'Institut, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris et du Centre d'Étude de Chimie Métallurgique de Vitry-sur-Seine, de bien vouloir trouver ici l'expression de notre déférente gratitude pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre Jury de Thèse.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos plus vifs remerciements à la Société des Établissements Kuhlmann pour l'aide qu'elle a apportée dans la préparation de notre thèse ; ces remerciements vont en particulier à M. Brocart, Directeur du Département des Recherches et du Développement aux Établissements Kuhlmann ; à M. Benoit, Directeur du Laboratoire Central de Recherches des Établissements Kuhlmann ; à M. Millet, Chef du Département Analyses au Laboratoire Central de Recherches des Établissements Kuhlmann.

Nous tenons tout particulièrement à remercier Mme Stuckens, MM. Fruchart, Poix, Durand et Margotin pour leurs nombreux conseils avisés et leur inlassable sollicitude, ainsi que nos camarades de Laboratoire : Mme Fruchart, MM. Lorthioir, Frère, Manceaux, Vérot, Bernier, Sénateur, Mlle Triquet et les chercheurs du Laboratoire de Vitry pour leur amicale collaboration.

Thèse de Paris, 1963

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry
(Professeur André Michel)
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine
et Laboratoire Central de Recherches des Établissements Kuhlmann
95, rue Danton, Levallois-Perret (Seine)

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA CÉMENTITE PURE ET DE QUELQUES CÉMENTITES SUBSTITUÉES

Par

Walter STUCKENS

INTRODUCTION

Les exigences sans cesse accrues de la technique moderne imposent au sidérurgiste une connaissance plus approfondie des mécanismes physico chimiques qui régissent l'élaboration des aciers. Une meilleure compréhension du mode d'action spécifique de chaque élément d'addition permet la mise en œuvre de traitements thermiques rationnels dont chaque étape a une influence sur le mode de répartition de cet élément dans les différentes phases (*).

Dans la physico chimie des aciers et des fontes, des aciers spéciaux, la cémentite Fe_3C *est un carbure dont la connaissance est fondamentale : vecteur de carbone, il joue un rôle important vis-à-vis des différents éléments d'addition. Ce semi-métallique admet en effet de nombreuses substitutions tant sur le carbone* B (1) N (2) S (3), *que sur le fer* Cr (4) Mn (5) Co (3) Ni (6) Mo (7), *qui modifient profondément ses propriétés. Une étude générale des carbures de fer et des composés isomorphes de la cémentite, faite sous la direction de M. le Professeur Michel a montré l'influence de ces différents substituants sur les propriétés de la cémentite.*

Avant de poursuivre cette étude, nous avons pensé qu'il était nécessaire de mieux connaître quelques propriétés essentielles, encore mal définies, de la cémentite pure : l'effet des traitements thermiques et les écarts à la stœchiométrie, les propriétés physiques et physico chimiques. En possession de ces différents résultats, nous avons examiné l'influence sur la cémentite du tungstène et des métaux vanadium, niobium et tantale du groupe V.

*Notre plan de travail se trouve ainsi fixé : après un bref aperçu des Techniques employées (Chapitre I*er*), nous exposerons le mode de préparation et l'étude des propriétés de la cémentite pure (Chapitre II), puis l'influence du tungstène, du vanadium, du niobium et du tantale (Chapitre III).*

(*) W. Stuckens et A. Michel, *C. R.*, 1961, **253**, 2358-2360 ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, nº 8-9, 1541-1545.

(1) Fruchart, Thèse Lille, 1958, *Ann. Chim.*, 1959, **13**, 4, 1247.

(2) Bridelle, Thèse Lille, 1955, *Ann. Chim.*, 1955, **12**, 10, 824.

(3) Drain, Thèse Lille, 1952, *Ann. Chim.*, 1953, **12**, 8, 900.

(4) Koch, Jellinghaus et Rohde, *Arch. Eisenhutt. Dtsch.*, 1960, **31**, 3, 183-188.

(5) Mme Lesage, Thèse Lille, 1959, *Ann. Chim.*, 1961, **16**, 623.

(6) Bernier, Thèse Lille, 1949, *Ann. Chim.*, 1951, **12**, 5, 104.

(7) Osdoit, Thèse Lille, 1959, *Mém. Scient. Rev. de Métal*, 1960, **57**, 194.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES

Les techniques classiques de la diffraction X jointes à l'analyse thermomagnétique sont particulièrement adaptées à l'étude des phases ferromagnétiques ; l'utilisation simultanée de ces deux méthodes fondamentales permet de résoudre rapidement des problèmes complexes.

Les études cristallographiques ont été faites soit à l'aide de chambre à focalisation associée à un monochromateur (Radiation $FeK_{\alpha 1}$) et dépouillement au microphotomètre, soit à l'aide du diffractomètre C. G. R. (Radiations $FeK_{\alpha 1}$ et $CoK_{\alpha 1}$). Toutes les mesures de paramètres sont rapportées à un étalon interne NaCl ($a = 5{,}639_9$ Å). La précision des mesures est égale à $\pm$ 0,001 Å dans le cas du dépouillement microphotométrique, elle est supérieure à 0,001 Å lors de l'emploi du diffractomètre.

L'analyse thermomagnétique permet d'identifier les phases ferromagnétiques par leur point de Curie, le cas échéant de vérifier leur homogénéité ou de les suivre au cours de leurs transformations. La température du point de Curie caractérise parfaitement un composé ferromagnétique : lors de l'étude des solutions solides la température du point de Curie est un repère de base au même titre qu'une mesure de paramètres ou une analyse chimique.

Nous avons utilisé un appareil d'analyse thermomagnétique du type balance de torsion mis au point au laboratoire. L'échantillon en ampoule de silice sous vide est placé dans un mandrin en alliage Ag-Pd qui réalise une bonne homogénéisation de la température. Le chauffage est assuré par un micro-four à résistance de platine : la montée et la descente en température sont rigoureusement linéaires grâce à l'emploi d'un dispositif électronique de régulation ([8]). La déviation proportionnelle à l'intensité d'aimantation de l'échantillon suivie par cellule photoélectrique, et la température, sont enregistrées en fonction du temps sur un appareil M. E. C. I. Ainsi adaptée l'analyse thermomagnétique forme un ensemble entièrement automatique qui assure une excellente reproductibilité des résultats. L'erreur sur la mesure de la température est inférieure à 0,5° C au-dessous de 550° C, inférieure à 1° C au-dessous de 900° C.

Hormis ces deux techniques principales, nous avons fait appel à d'autres méthodes telles que l'analyse thermopondérale, l'analyse thermique différentielle, l'enregistrement des variations de pression au cours du dégazage sous vide ([9]), la micrographie, la dilatométrie, la mesure des moments magnétiques ([10]).

CHAPITRE II

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE LA CÉMENTITE PURE

Préparation de la cémentite

Choix de la méthode. — Parmi les différentes études effectuées sur la cémentite pure, un certain nombre ont porté sur les carbures extraits de matrices d'aciers ; mais la séparation électrochimique qui est pénible et conduit souvent à des mélanges, laisse entrevoir qu'une voie meilleure est la synthèse directe des carbures. Osdoit ([7]) a recherché systématiquement les conditions de préparation de la cémentite pure par carburation de fer ou d'oxydes de fer par un mélange $CO + H_2$. Il faut atteindre une vitesse de carburation suffisante tout en évitant le dépôt de carbone libre : Osdoit recommande un taux de CO voisin de 15 p. 100 et une température de 550° C. Nous avons repris cette méthode en cherchant à préparer en continu un mélange $CO + H_2$ pur, de taux de CO déterminé et réglable à volonté.

Préparation du mélange $CO + H_2$. — La méthode électrolytique nous a paru la plus intéressante pour préparer le mélange $CO + H_2$ car elle permet un réglage facile des débits et présente l'avantage de produire des gaz très purs, en particulier exempts de soufre ; or on sait que le soufre même en faible quantité stabilise

([8]) FRUCHART et A. MICHEL (Inédit).

([9]) MARGOTIN et DURAND, Laboratoire Central de Recherches des Établissements Kuhlmann (Demande de brevet en cours).

([10]) SÉNATEUR, FRUCHART et A. MICHEL (Inédit).

la cémentite bien au-delà de sa température normale de décomposition [3].

Nous avons monté une cellule d'électrolyse qui permet de récupérer l'hydrogène cathodique et de ne prélever qu'une partie de l'oxygène anodique. L'électrolyte est une solution de soude ou de potasse ; la conductibilité d'une telle solution est fonction de la concentration et de la température, elle augmente avec la concentration, et pour une concentration donnée elle passe par un maximum en fonction de la température. La tension de vapeur de ces solutions est faible, la perte d'eau par évaporation en cours d'électrolyse sera négligeable. Nous avons adopté une teneur de 15 à 20 p. 100 en soude ou 20 à 25 p. 100 en potasse. Cette concentration augmente lentement en cours d'électrolyse.

Le corps de la cellule (fig. 1) contenant l'électrolyte est en verre ; il est muni à sa partie supérieure d'une bague en laiton scellée à l'araldite. La cellule est divisée

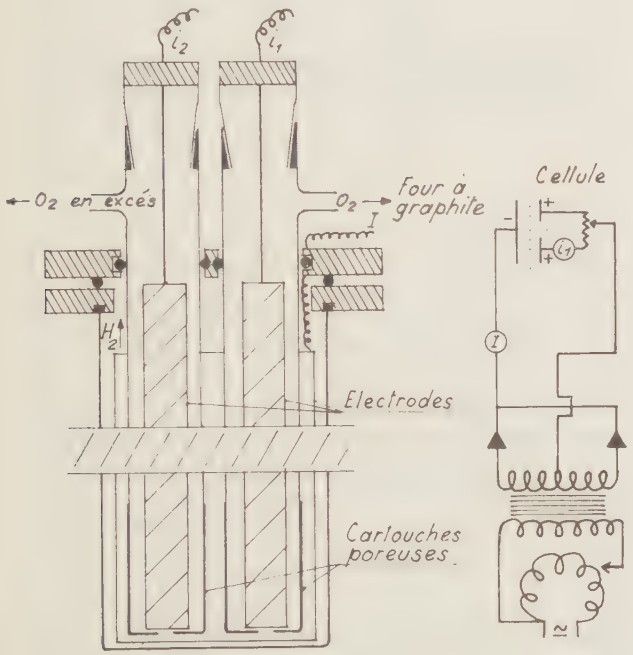

FIG. 1 et 2. — *Cellule d'électrolyse.*

en trois compartiments : un cathodique, deux anodiques. Les compartiments anodiques sont identiques ; leur partie inférieure est constituée d'une cartouche poreuse en en alundum scellée sur un tube de verre qui constitue la partie supérieure. Celle-ci est munie d'un rodage qui facilite le démontage. Le reste de la cellule constitue le compartiment cathodique.

Les compartiments anodiques sont supportés par une flasque en laiton et l'étanchéité de l'ensemble est assurée par des joints toriques. Afin d'éviter toute pollution par l'atmosphère, chaque sortie de gaz est munie d'une soupape constituée d'une couche de mercure sur verre fritté (porosité 4).

Pour obtenir un bon rendement électrique et éviter un échauffement trop important aux grands débits, nous avons réduit au minimum la résistance interne de la cellule : les électrodes ont une grande surface et sont aussi rapprochées que possible. Nous évitons la diffusion de l'hydrogène vers les compartiments anodiques par l'emploi des cartouches poreuses en alundum. Les électrodes cylindriques sont en fer « Armco » qui résiste très bien à la soude et à la potasse.

La répartition du courant entre les deux compartiments anodiques est réalisée par un montage potentiométrique. L'alimentation en courant continu comprend un ensemble : autotransformateur, transformateur d'isolement, abaisseur de tension 220 V/2 × 20 V, redresseurs au silicium permettant de fortes intensités.

L'oxygène électrolytique est converti en CO par passage sur du graphite à 1 000° C. La sortie du tube à graphite est reliée au circuit hydrogène par l'intermédiaire d'une soupape à mercure, afin d'éviter toute diffusion de l'hydrogène vers le tube à graphite. Le mélange $CO + H_2$ passe sur du cuivre à 800° C pour éliminer à l'état de H_2O les traces d'oxygène non converti en CO, ensuite il est desséché sur chlorure de calcium et anhydrone : le gaz est prêt pour l'utilisation. Le rapport $\frac{CO}{H_2}$ est défini par le rapport $\frac{i_1}{I}$ de l'intensité i_1 du compartiment anodique d'utilisation à l'intensité cathodique I (fig. 2).

Préparation de la cémentite. — Nous préparons la cémentite par carburation à 550° C d'oxydes de fer par un mélange $CO + H_2$ à 15 p. 100 de CO, avec un débit de 4 litres/H. En cours de carburation, il faut éviter que le gaz usé ne revienne au contact de la phase carburée. Ce but est atteint en disposant la nacelle contenant le produit dans une enceinte limitée formée par un étranglement du tube à carburation. En tête de la nacelle contenant l'oxyde à carburer, il faut disposer une petite quantité d'oxyde : si le taux de CO est trop élevé, le dépôt de carbone libre s'amorce en ce point et ne souille pas le reste du produit.

L'obtention d'échantillons parfaitement exempts de carbone libre, de fer ou d'oxydes de fer est délicate. Un taux de CO trop élevé ou une carburation trop prolongée conduisent à la formation d'un dépôt de carbone libre ; cet effet est très sensible en présence du fer qui catalyse la réaction de décomposition du CO métastable à cette température. La préparation de cémentite exempte de carbone libre exige l'emploi d'un mélange $CO + H_2$ de faible pouvoir carburant mais très réducteur ; cependant un taux de CO trop bas entraîne la formation de fer libre car la vitesse de réduction et de décarburation par l'hydrogène l'emporte sur la vitesse de carburation.

En respectant les conditions opératoires définies ci-dessus, la cémentite obtenue est stœchiométrique ; le

dosage de carbone par combustion dans l'oxygène et le dosage du CO_2 par conductimétrie donnent un taux de carbone de 6,67 p. 100 correspondant à la formule Fe_3C. L'analyse thermomagnétique et cristallographique ne décèle la présence ni de fer ni d'oxydes de fer. La cémentite est caractérisée par son point de Curie $\theta_c = 214^\circ$ C et par ses paramètres $a = 4{,}5255$ Å, $b = 5{,}089$ Å, $c = 6{,}744$ Å $\pm$ 0,001 Å.

Cette méthode permet d'obtenir des échantillons de cémentite pure par quantité de l'ordre de 200 mg à 300 mg ; pour en préparer davantage il faut par trop prolonger la carburation et les premières fractions de cémentite formées se chargent lentement en carbone libre : l'analyse donne en effet un taux de carbone variable de 6,7 p. 100 à 7,5 p. 100 suivant les échantillons. La carburation est presque totale en quelques heures, mais les dernières traces d'oxydes sont longues à éliminer. Elle est d'autant plus rapide que l'oxyde à carburer est plus réactif. L'oxyde de fer Fe_2O_3 est préparé par décomposition et calcination à l'air de l'oxalate ferreux à une température voisine de 600° C ([11]).

Le mécanisme de la carburation est délicat à établir. Certaines carburations inachevées montrent un peu de Fe_3O_4 et de Fe en présence de Fe_3C, d'autres Fe_3O_4 et FeO, ou seulement soit Fe_3O_4, soit Fe. Il semble bien que pour un taux de CO voisin de 15 p. 100, il y ait d'abord réduction à l'état métallique, puis carburation. Mais ceci n'exclut pas que pour des teneurs plus élevées en CO et pour d'autres températures, la carburation puisse se faire directement à partir de Fe_3O_4 ou FeO sans passer par le stade du fer métal.

Évolution thermique de la cémentite pure

L'étude des propriétés de la cémentite pure est délicate car des quantités infimes d'impuretés suffisent parfois à modifier profondément son domaine de stabilité. Nous savons que la méthode de préparation par synthèse permet d'obtenir des échantillons ne contenant que de très faibles quantités de carbone libre et de fer libre. Différents dosages nous ont montré que ces échantillons contenaient moins de 0,004 p. 100 de soufre, quantité trop faible pour influer sur les propriétés.

Décomposition de la cémentite pure. — La cémentite pure chauffée rapidement (300° C/H) graphitise vers 750° C, mais si la montée en température a lieu lentement (50° C/H) la décomposition intervient dès 630° C, après une période de latence variable, suivant les échantillons. Il semble que la décomposition soit reliée à un processus de germination ; la réaction très lente au début allant en s'accélérant comme le montre l'étude en isotherme à l'analyse thermomagnétique.

Nous avons repris cette étude de la décomposition de la cémentite pure au moyen de l'analyse thermique différentielle. Si cette analyse n'est menée que jusqu'à 300° C, elle met en évidence un effet thermique très faible et réversible au point de Curie $\theta_c = 214^\circ$ C de la cémentite, endothermique au chauffage, exothermique au refroidissement. Si cette analyse est menée jusqu'à 800° C apparaît à 610°-620° C une anomalie exothermique due à la décomposition de la cémentite ; cette anomalie est étalée jusque 700° C. A 710° C-720° C apparaît le pic endothermique dû à la transformation de la ferrite en austénite ; au refroidissement apparaît seul le pic exothermique de la recalescence à 690° C (fig. 3).

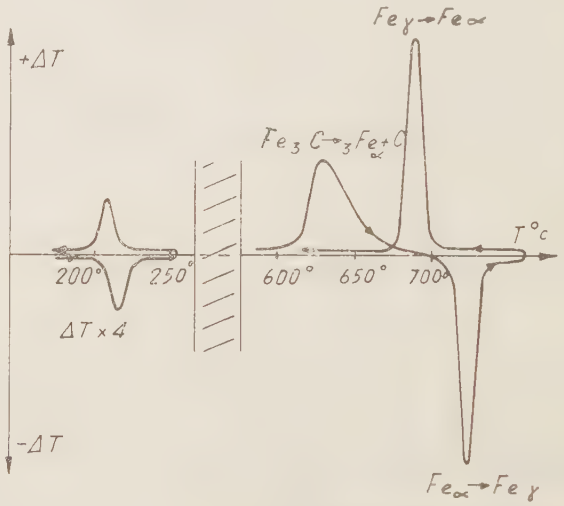

FIG. 3. — *Analyse thermique différentielle de la cémentite.*

Cette étude permet de trancher de façon définitive la question de savoir si la réaction de formation de la cémentite en partant de la ferrite :

$$3\ Fe_\alpha + C\ \text{graphite} \rightarrow Fe_3C$$

est endothermique ou exothermique ; les données de la littérature sont très diverses à ce sujet. Nous pouvons affirmer que la formation de la cémentite à partir de la ferrite est endothermique puisque nous avons relevé par analyse thermique différentielle l'anomalie exothermique due à sa décomposition :

$$Fe_3C \xrightarrow{620^\circ} 3\ Fe_\alpha + C\ \text{graphite} + Q.$$

Écarts à la stœchiométrie de la cémentite pure. — En possession de ces différentes données sur la stabilité de la cémentite pure, nous avons examiné si par des traitements thermiques appropriés et en l'absence de tout effet d'insertion ou de substitution d'un élément étran-

([11]) DAVID, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, n° 4, 719-736.

ger, il était possible de maintenir la cémentite stable au-delà de 630° C. Il a été noté [7] qu'un recuit de quelques heures au voisinage de la température de décomposition stabilise la cémentite et permet de la porter ensuite à température plus élevée sans qu'il y ait décompositition rapide de l'échantillon. Ce recuit entraîne une baisse du point de Curie de 214° C jusqu'à 208° C-209° C et la mesure précise des paramètres met en évidence une faible contraction du volume de la maille élémentaire.

L'analyse des différents travaux sur la cémentite pure montre des divergences peu importantes mais réelles, étant donné la précision des méthodes, sur les valeurs du point de Curie et des paramètres. La plupart des auteurs [12] à [14] sont d'accord pour admettre l'existence d'écarts à la stœchiométrie dans la cémentite pure. Petch [13] a étudié les variations de paramètres de cémentites extraites d'alliages fer-carbone purs, trempés après recuit à des températures comprises entre 400° C et 900° C. Il met en évidence une faible contraction du volume de la maille élémentaire quand la température de recuit augmente. Nicholson [14] signale un point de Curie à 208° C pour un échantillon trempé de 650° C et un point de Curie à 190° C pour un échantillon trempé de 1 000° C. Ces différentes observations nous ont fait penser qu'il existait une relation entre les variations de paramètres et de point de Curie de la cémentite pure en fonction de la température.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons fait une étude systématique de l'évolution des propriétés de la cémentite en fonction des traitements thermiques. Les échantillons placés en ampoules de silice scellées sous vide sont recuits suivant un programme de chauffage bien défini : montée lente en température (10° C/H à 20° C/H) depuis 550° C jusqu'à la température choisie T, recuit de 12 heures à T, trempe à l'eau. Quand la température T augmente, le point de Curie s'abaisse ; la cémentite reste la seule phase présente jusqu'à 750° C, mais au-delà de cette température et jusqu'à 900° C, il apparaît une quantité de ferrite plus ou moins importante qui accompagne la cémentite non décomposée. Au-delà de 900° C toute la cémentite est décomposée. Sur ces derniers échantillons, nous observons une ségrégation presque totale de phase graphite ; les fractions de cémentite résiduelle, provenant soit de la cémentite initiale, soit de la reprécipitation de ce carbure au sein de l'austénite, ont leur point de Curie compris entre 200° C et 210° C. Cette valeur 210° C est celle qui est signalée dans la plupart des publications.

Pour obtenir des échantillons de cémentite stables au-delà de 900° C, nous les avons portés brutalement à la température choisie et les y avons maintenus pendant des temps inférieurs à six heures. Dans ces conditions, l'échantillon est soit totalement décomposé, soit intégralement respecté. Au-delà de 1 000° C la cémentite est décomposée.

Après traitement thermique, les échantillons sont examinés à l'analyse thermomagnétique et cristallographique. La variation du point de Curie en fonction de la température de recuit (fig. 4) est sensiblement linéaire.

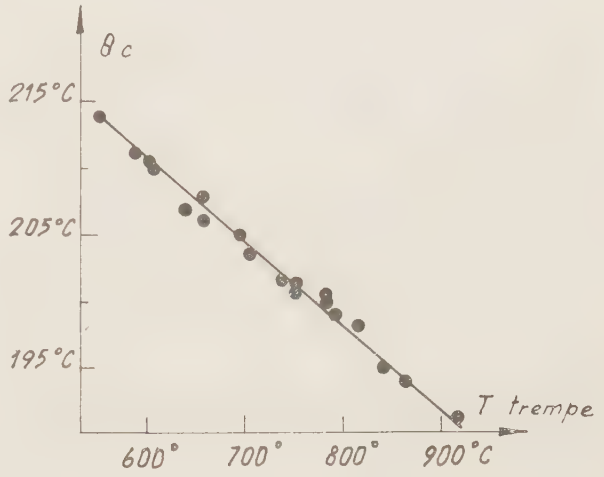

FIG. 4. — *Point de Curie de la cémentite en fonction de la température de recuit et de trempe.*

Un échantillon recuit par exemple à 860° C voit son point de Curie s'abaisser de 214° C jusqu'à 194° C. Nous n'avons jamais observé de cémentite pure de point de Curie supérieure à 214° C, même en modifiant les conditions de préparation : température, composition du mélange $CO + H_2$, durée de la carburation.

L'étude cristallographique, faite sur des échantillons exempts de ferrite, permet de mettre en évidence les variations des paramètres « *a* », « *b* », « *c* » qui caractérisent la maille orthorhombique de la cémentite. Nous avons établi que les paramètres « *a* » et « *b* » diminuent tandis que « *c* » augmente. L'examen de la courbe donnant les points de Curie en fonction des paramètres (fig. 5) montre que la variation de ces derniers est très faible jusque $\theta_c = 209°$ C. Ce point de Curie correspond à la température de recuit de 625° C-630° C qui est celle du début de décomposition de la cémentite au cours d'un chauffage lent (50° C/H). Au-delà de cette température, l'influence du traitement thermique devient plus notable et la variation des paramètres est linéaire.

La modification des paramètres signalée précédemment et la contraction qui en résulte pour le volume de

[12] SCHWARTZ, *J. Iron and Steel Inst.*, 1938, **11**, 205.
[13] N. J. PETCH, *J. Iron and Steel Inst.*, 1944, **1**, 143-150.
[14] M. E. NICHOLSON *J. Metals, U. S. A.*, 1957, **9**, n° 1, section 2, 1-6.

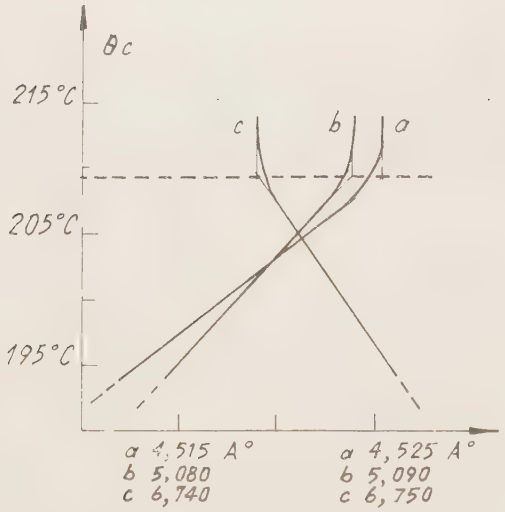

FIG. 5. — *Point de Curie de la cémentite en fonction des paramètres.*

la maille élémentaire (fig. 6) s'expliquent aisément par l'apparition d'une structure lacunaire par défaut de carbone.

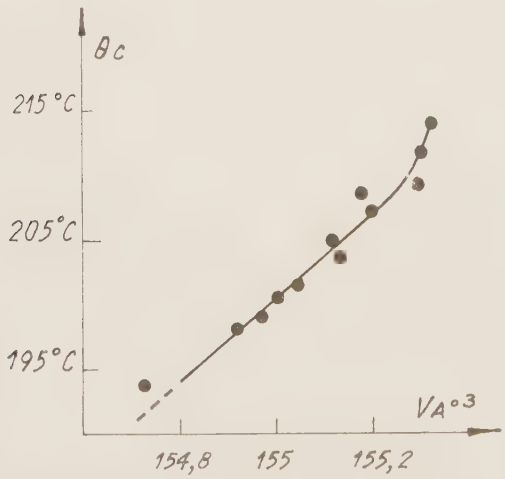

FIG. 6. — *Point de Curie de la cémentite en fonction du volume de la maille élémentaire.*

La structure (fig. 7) de la cémentite peut être représentée par une succession de nappes de prismes trigonaux alternativement droits et obliques imbriqués les uns dans les autres. Ces nappes se développent perpendiculairement à l'axe « *c* » de la maille. Les atomes métalliques occupent les sommets des prismes et les atomes de carbone se placent dans les sites au centre

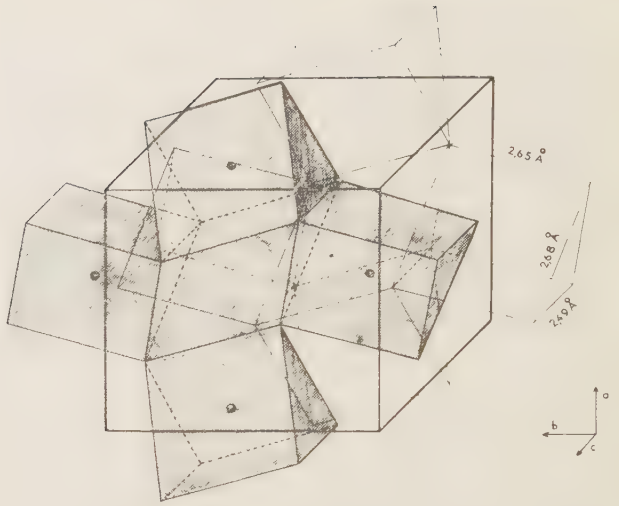

FIG. 7. — *Représentation spatiale de la maille de la cémentite.*

des prismes droits [15]. Nous appellerons Fe_I les atomes métalliques situés sur l'arête des prismes droits, Fe_{II} ceux qui sont sur la base. Dans un prisme droit élémentaire (fig. 8) chaque atome de carbone possède six voisins fers à des distances différentes : 2 Fe_I respectivement à 1,86 Å et 1,88 Å, 4 Fe_{II} respectivement 2 à 2,06 Å et 2 à 2,15 Å. Les distances entre ces atomes de fer sont : parallèlement à l'axe « *c* » Fe_{II}-Fe_{II} = 2,49 Å, dans la direction voisine de l'axe « *a* » Fe_{II}-Fe_I = 2,68 Å dans la direction voisine de l'axe « *b* » Fe_{II}-Fe_{II} et Fe_I-Fe_I = 2,65 Å. A l'exception de la liaison Fe_{II}-Fe_{II} parallèle à l'axe « *c* », toutes ces distances Fe-Fe sont

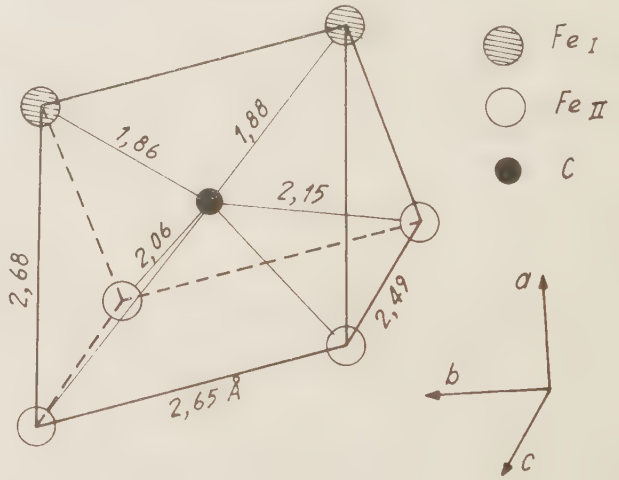

FIG. 8. — *Prisme droit élémentaire.*

[15] H. LIPSON et N. J. PETCH, *J. Iron and Steel Inst.*, 1940, 95-106.

supérieures au double du rayon atomique (R = 1,24 Å) du fer ; ceci, imposé par la présence de l'atome de carbone, est en partie responsable de l'instabilité thermique de la cémentite.

Suivant ce schéma, l'apparition d'une lacune de carbone devrait entraîner une contraction suivant les directions voisines de « *a* » et « *b* » tandis que la liaison parallèle à l'axe « *c* » ne devrait pas être affectée ; mais, à l'échelle de la maille, une contraction suivant « *b* » entraîne une expansion suivant l'axe « *c* ». La présence d'une lacune de carbone tend à raccourcir les distances Fe-Fe, ce qui contribue à augmenter la stabilité de la cémentite.

Les effets observés au cours de notre étude tendent à confirmer l'hypothèse d'existence de lacunes de carbone dans la cémentite. Les faibles variations de paramètres et de point de Curie enregistrées laissent croire que ces écarts à la stœchiométrie doivent être faibles.

Action de l'hydrogène sur la cémentite pure

L'évolution thermique de la cémentite peut être considérée comme une graphitisation partielle très lente, sans modification de structure. Nous avons voulu savoir s'il était possible d'observer une évolution identique en provoquant une décarburation ménagée par l'hydrogène.

Nous avons employé de l'hydrogène électrolytique purifié sur cuivre en tournures à 800° C et desséché sur anhydrone. La décarburation suivant le schéma :

$$Fe_3C + 2\ H_2 \rightarrow 3\ Fe + CH_4\uparrow$$

est suivie par dosage en continu du carbone dans le gaz sortant. Le mélange hydrogène et méthane provenant du four à décarburation est brûlé sur oxyde de cuivre après addition d'azote et d'oxygène. Le CO_2 produit par combustion du méthane est dosé par conductimétrie.

L'action de l'hydrogène a été étudiée depuis l'ambiante jusqu'à la température de décomposition de la cémentite. La décarburation commence très lentement vers 300° C-310° C après une période de latence de durée variable suivant les échantillons ; elle s'accélère dès 350° C et devient rapide au-delà de 400° C. L'analyse thermomagnétique d'échantillons de cémentite prélevés à différents stades de la décarburation ne révèle la présence que de ferrite et de cémentite de point de Curie compris entre 208° C et 210° C. Ce faible abaissement du point de Curie de 214° C jusqu'à 208° C correspond à une décarburation partielle très courte qui est suivie de la décarburation totale avec libération de ferrite. Nous n'avons jamais observé d'étapes intermédiaires conduisant à des cémentites de point de Curie inférieur à 208° C.

Cette méthode de décarburation par l'hydrogène permet de doser sélectivement le carbone combiné par rapport au carbone libre [16] [17]. En effet, la vitesse de méthanisation du carbone libre est plus faible que celle du carbone se trouvant dans la cémentite ; mais elle n'est pas toujours négligeable car elle est fonction de l'état physico chimique du carbone libre, il faut en tenir compte dans les dosages.

Étude cristallographique : indexation. Anisotropie

Le calcul précis des paramètres de la cémentite stœchiométrique Fe_3C, de point de Curie $\theta_c = 214°$ C, conduit aux valeurs suivantes : $a = 4{,}5255$ Å,

TABLEAU I. — *Indexation de* Fe_3C.

h, *k*, *l*	I	*d* calculée	*d* mesurée
111	ttf	3,0230	3,0250
020	tf	2,5445	2,5440
112	F−	2,3878	2,3871
021	F−	2,3807	2,3809
200	M	2,2627	2,2629
120	M	2,2180	2,2182
121	F	2,1069	2,1067
210	F	2,0675	2,0674
022	F	2,0311	2,0309
103	TF	2,0133	2,0133
211	F	1,9768	1,9766
113	F−	1,8721	1,8716
122	F	1,8530	1,8525
212	M	1,7626	1,7625
004	M	1,6862	1,6850
023		1,6847	
221	f+	1,6401	1,6403
130	M	1,5884	1,5885
123	ttf	1,5780	1,5770
131	f	1,5461	1,5466
222	f+	1,5115	1,5106
114		1,5091	
311	tf	1,4141	1,4142
024	f	1,4056	1,4052
223	ttf	1,3513	1,3520
124	tf	1,3423	1,3418
312	M	1,3292	1,3294
105	ttf	1,2926	1,2920
232	tf	1,2591	1,2591
115	ttf	1,2528	1,2521
140	M−	1,2248	1,2250
313	M	1,2163	1,2163
141	tf	1,2050	1,2052
025	f+	1,1931	1,1929
233	M+	1,1619	1,1618
125	M−	1,1524	1,1516
142		1,1512	
400	tf	1,1314	1,1316
215	M−	1,1296	1,1298
330	M	1,1273	1,1272
006	f+	1,1240	1,1241
331	tf	1,1118	1,1119
043	M−	1,1072	1,1072
410	f+	1,1044	1,1044
314	f	1,0978	1,0977
411	f	1,0899	1,0899

[16] MARION et FAIVRE, *C. R.*, 1958, **247**, 206-208 ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, 1181.

[17] J. HUI, MEROC et BOULLÉ, *C. R.*, 1962, **254**, 3216-3218.

$b = 5{,}089$ Å, $c = 6{,}744$ Å $\pm$ 0,001 Å. Il était intéressant pour nous de connaître les indexations des raies de diffraction aux grands angles car elles permettent un calcul plus facile et plus précis des paramètres. Les résultats des mesures faites au diffractomètre sont groupés dans le tableau I ; ils montrent une bonne concordance entre les valeurs calculées et mesurées pour *d*.

L'étude structurale et magnétique de la cémentite a permis d'émettre des hypothèses [18] quant au mode de liaison des atomes. Les liaisons Fe-Fe du type métallique seraient prédominantes suivant les directions voisines de l'axe « *c* », tandis que les liaisons covalentes Fe-C se manifesteraient suivant les directions voisines des axes « *a* » et « *b* ». Cette différentiation doit se répercuter sur les propriétés de la cémentite et se traduire en particulier par une anisotropie dilatométrique.

Nous avons vérifié cette hypothèse en déterminant le coefficient moyen de dilatation suivant chaque axe par mesure des paramètres à l'ambiante et — 180° C. Ces mesures ont été faites par rapport à un étalon interne NaCl dont le coefficient de dilatation est parfaitement connu. Les résultats groupés dans le tableau II mettent en évidence une anisotropie très marquée.

TABLEAU II

t^0	a	b	$c \pm 0{,}001$ Å
20° C	4,5255 Å	5,089 Å	6,744 Å
— 180° C	4,526 Å	5,091 Å	6,726 Å

Nous pouvons noter que la dilatation presque nulle suivant « *a* », est très faible suivant « *b* », mais que suivant « *c* » le coefficient de dilatation est important.

$$\frac{\Delta c}{c} = 13 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \text{ entre } -180^{\circ}\text{ C et } +20^{\circ}\text{ C.}$$

Ce coefficient $\frac{\Delta c}{c}$ est voisin de celui du fer, ce qui serait un argument supplémentaire en faveur de la structure de la cémentite telle que nous l'avons représentée, à savoir qu'il y a prédominance des liaisons du type métallique suivant les directions voisines de l'axe « *c* » et des liaisons covalentes Fe-C suivant les directions voisines de « *a* » et « *b* ».

Cette mesure à basse température demanderait à être complétée par une étude à l'aide d'une chambre haute température ; il est fort probable que l'on observerait dans ce cas une variation beaucoup plus marquée de « *a* » et « *b* », en particulier au voisinage de la température de décomposition qui doit correspondre à un effondrement des liaisons covalentes Fe-C.

Moment magnétique de la cémentite

Le moment magnétique des différents carbures de fer : carbure hexagonal, carbure de Hägg, et tout particulièrement la cémentite a été déterminé à plusieurs reprises [19] à [23]. Cependant en ce qui concerne la seule cémentite, les valeurs obtenues divergent notablement. Ces divergences ne sont pas imputables aux méthodes de mesure mais à la difficulté d'obtention d'échantillons très purs, exempts en particulier d'oxydes de fer ou de fer libre. La méthode de carburation par $CO + H_2$ permet d'obtenir des échantillons de cémentite très pure sur lesquels nous avons déterminé la valeur du moment magnétique.

L'aimantation spécifique, à une température déterminée, varie en fonction du champ magnétique selon une loi en $\frac{1}{Hi}$. Par extrapolation à champ infini nous obtenons la valeur de l'aimantation spécifique à saturation à cette température.

Nous trouvons :

$$\sigma_{15^{\circ}\text{ C}} = 145{,}5 \pm 0{,}5 \text{ uem cgs/g } Fe_3C$$
$$\sigma_{-196^{\circ}\text{ C}} = 171{,}5 \pm 0{,}5 \text{ uem cgs/g } Fe_3C.$$

Par extrapolation de ces valeurs d'après une loi :

$$\sigma_{T,\infty} = \sigma_{0,\infty}(1 - aT^{\frac{3}{2}})$$

nous obtenons la valeur de l'aimantation spécifique à saturation à 0° K :

$$\sigma_0 = 175{,}5 \pm 0{,}5 \text{ uem cgs/g } Fe_3C.$$

Nous en déduisons le moment magnétique :

$$M\beta = 5{,}625 \pm 0{,}015 \ \mu\beta/\text{groupe } Fe_3C$$

soit une moyenne de $1{,}875 \pm 0{,}005$ μ_β/atome Fe.

Le moment de 5,62 μ_β est un peu supérieur à celui déterminé par Guillaud : la valeur que nous avons obtenue correspond à la cémentite rigoureusement pure et stœchiométrique.

Ce moment pourrait s'interpréter de la manière suivante : les Fe_{II} sont engagés dans une liaison métallique analogue à celle du Fe_α mais échangent en plus une liaison de covalence avec le carbone ; leur structure électronique correspond à celle du cobalt et leur moment sera de 1,72 μ_β ; le Fe_I ne fournit pas d'électron à la liaison métallique mais il met en commun deux électrons dans les liaisons de covalence avec le carbone ; sa situation électronique est celle de Fe_α

[18] A. MICHEL, *C. R.*, 1959, **248**, 1528-1530.
[19] L. J. E. HOFER et E. COHN, *J. Amer. Chim. Soc.*, avril 1950, **81**, 1576-1582.
[20] C. GUILLAUD, *C. R.*, 1944, **219**, 614.
[21] P. WEISS et R. FORRER, *Ann. Phys.*, 1929, **12**, 279.
[22] P. BLUM et R. PAUTHENET, *C. R.*, 1953, **237**, 1501.
[23] S. SAITO, *Sci. Repts Tohoku*, 1920, **9**, 319.

dans la structure α (C. C.) : son moment serait de $2{,}2\ \mu_\beta$.

Le moment du groupe Fe_3C resterait égal à :

$$2{,}2 + 1{,}72 \times 2 = 5{,}64\ \mu_\beta,$$

mais ceci ne constitue qu'une interprétation.

Étude de quelques propriétés physiques et physicochimiques de la cémentite pure

Les propriétés physiques et physicochimiques de la cémentite pure ont fait l'objet de nombreuses publications ([24]) à ([30]). Mais étant donné, d'une part la difficulté de préparation d'échantillons massifs et d'autre part la possibilité d'erreurs importantes dans l'extrapolation de mesures faites sur des aciers à différentes teneurs en ce carbure, il n'est pas étonnant que des divergences parfois très grandes apparaissent entre les différentes déterminations.

En vue d'apporter des valeurs de constantes physicochimiques plus exactes, nous avons étudié les conditions d'obtention d'échantillons massifs de cémentite par frittage, sur lesquels ont été effectuées des mesures de coefficient de dilatation, de résistance électrique, de potentiel de dissolution.

Préparation d'échantillons frittés de cémentite. — La cémentite préparée par carburation par $CO + H_2$ se présente sous forme d'une poudre grise très fine (0,5 μ à 0,3 μ). Celle-ci se comprime facilement, mais l'échantillon se feuillette au démoulage ou se fracture au cours du traitement thermique sous vide.

Nous avons adopté la technique du frittage sous charge. Un premier échantillon, traité à 550° C sous 500 kg/cm² pendant 2 heures, atteint une compacité de 70 p. 100 (densité théorique 7,4 g/cm³). Après polissage cet échantillon a un éclat métallique : la mesure de la dureté donne $HV_{300\ g} = 450 \pm 50$ kg/mm² suivant les zones. L'analyse dilatométrique nous indique la reprise du frittage vers 480° C-500° C.

A la suite de différents essais nous pouvons admettre que les conditions opératoires idéales pour un frittage seraient un traitement de 4 H à 550° C-580° C sous charge 1 tonne/cm² et sous vide (*).

Nous ne donnerons les valeurs trouvées pour les grandeurs physiques qu'en tant que premières approximations, cette étude apparaissant comme devant être reprise avec des moyens techniques plus puissants.

Dureté-densité (**). — La mesure de la densité et de la dureté permet un contrôle rapide du taux de frittage. Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

TABLEAU III

Dureté $HV_{300\ g}$ kg/mm²	Compacité p. 100
350 ± 50	60
450 ± 50	70
700 ± 50	85
1 030	100

Dilatométrie. — La présence de cémentite dans un acier ou une fonte se traduit à l'analyse dilatométrique par une anomalie de dilatation négative au point de Curie ([24]). Cette anomalie permet de déceler de faibles quantités de cémentite puisque les aciers ne présentent pas de transformations à cette température. L'analyse dilatométrique (fig. 9) d'un échantillon fritté de cémentite montre au voisinage de 214° C l'anomalie de dilatation négative au point de Curie ; au-delà de 214° C la dilatation est linéaire en fonction de la température, avec un coefficient α voisin de 16.10^{-6}/° C. Cette courbe de dilatation est parfaitement réversible. Le

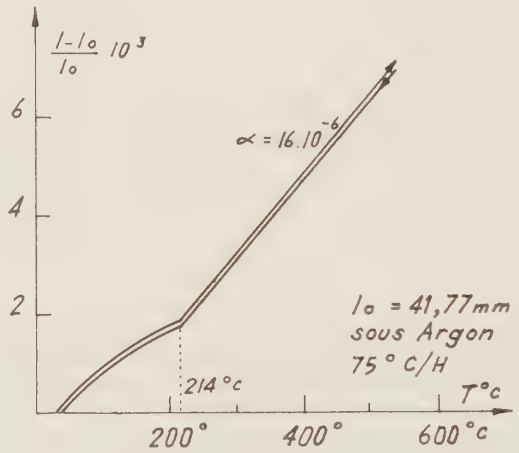

FIG. 9. — *Analyse dilatométrique d'un échantillon fritté de cémentite.*

([24]) CHEVENARD et PORTEVIN, *Rev. Métallurgie*, 1925, **22**, 357-373.
([25]) LASZLO et NOLLE, *J. Mech. Phys. Salods*, 1959, **7**, 193-208.
([26]) TAMARU, *Sci. Repts Tohoku*, 1926, **15**, 849.
([27]) MAURER et STABLEIN, *Z. Anorg. u. allg. Chem.*, 1924, **137**, 115-124.
([28]) MEISSNER, FRANZ et WESTERHOF, *Z. Phys.*, 1932, **75**, 524.
([29]) SATO, KANEKO et NISHIZAWA, *J. Jap. Inst. Metals*, 1955, **19**, 336.
([30]) TRAVERS et DIEBOLD, *C. R.*, 1937, **205**, 799.

(*) Ne disposant pas de tout l'appareillage nécessaire nous n'avons préparé que quelques échantillons par frittage à 550° C sous charge 500 kg/cm², en atmosphère inerte.

(**) Il semblerait que la dureté soit une fonction linéaire de $\left(\frac{d}{d_0}\right)^2$,

d densité réelle ;
d_0 = densité théorique (7,4 g/cm³).

calcul du coefficient de dilatation au-dessous de 214° C est difficile car l'anomalie de dilatation est étalée sur plusieurs dizaines de degrés, la valeur obtenue varie de 8.10^{-6}/° C à 14.10^{-6}/° C. Nous avons observé par dilatométrie que la décomposition d'échantillons massifs de cémentite commençait souvent au-dessous de 580° C, donc bien avant la température de décomposition de la cémentite en poudre (620°-630° C). Cette décomposition se fait avec densification et pourrait être confondue avec le frittage ; elle impose une basse température de frittage, de l'ordre de 550° C. Quand l'échantillon est décomposé en ferrite et graphite la courbe d'analyse dilatométrique ne présente plus d'anomalie à 214° C. La dureté de l'échantillon de ferrite est de $HV_{50\,g} = 60 - 80$ kg/mm². Cette décomposition à basse température peut être due à l'apparition de germes provoquée par l'existence de tensions locales dans l'échantillon fritté, la croissance de ces germes étant favorisée quand la compacité augmente.

Résistance électrique (*). — On sait que la cémentite est un semi-conducteur du type *n*. Nous avons mesuré la résistivité électrique d'un échantillon de compacité 65 p. 100. Nous trouvons les valeurs :

$$\rho_{20°\,C} = 1{,}1 \cdot 10^{-3}\ \omega/cm/cm^2$$
$$\rho_{-196°\,C} = 0{,}25 \cdot 10^{-3}\ \omega/cm/cm^2.$$

Cette valeur trouvée pour un échantillon de compacité 65 p. 100 laisse supposer que la résistivité électrique réelle serait nettement inférieure, probablement de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} $\omega/cm/cm^2$.

Potentiel de dissolution. — La détermination du potentiel vrai de dissolution de la cémentite présente un grand intérêt au point de vue des phénomènes de corrosion.

La mesure du potentiel de dissolution en solution de sel de Mohr (19,6 g/100 cm³) sous atmosphère d'azote nous a donné la valeur -300 ± 20 mV/e. c. s.

La cémentite est positive par rapport au fer (Fe : $e_0 = -690$ mV/e. c. s.). Travers et Diebold [30] ont montré qu'il y a augmentation d'activité en milieu neutre et diminution en milieu acide comme pour le fer.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ACTION DU TUNGSTÈNE, DU VANADIUM, DU NIOBIUM ET DU TANTALE SUR LA CÉMENTITE

Généralités

Les atomes de fer dans la cémentite peuvent être substitués par un grand nombre de métaux de transition que nous pouvons classer en deux groupes suivant la valeur de leur rayon atomique par rapport à celui du fer.

Les métaux de rayon atomique presque égal à celui du fer (R = 1,24 Å) déstabilisent la cémentite, ou du moins n'augmentent pas son domaine de stabilité. C'est le cas du nickel (R = 1,24 Å) et du cobalt (R = 1,25 Å) qui peuvent se substituer très largement au fer ; le taux de substitution est indépendant de la température.

La substitution du fer par un métal de rayon atomique supérieur, mais pas trop différent (Cr, Mn, Mo) stabilise la cémentite. La solubilité de l'élément substituant est importante et indépendante de la température quand son rayon atomique est assez proche de celui du fer (Mn : R = 1,27 Å) ; elle est plus courte et fonction croissante de la température quand les rayons atomiques diffèrent sensiblement (Mo : R = 1,36 Å).

Il existe une autre catégorie de métaux qui sans donner de solution solide avec la cémentite, en provoquent la décomposition rapide en la décarburant Ti [31], Zr [32]. Ces derniers éléments ont un rayon atomique très supérieur à celui du fer (Ti : R = 1,46Å, Zr : R = 1,58 Å).

Enfin, certains éléments de rayon atomique inférieur à celui du fer provoquent la décomposition de la cémentite en s'unissant au fer et éliminant le carbone (Si [7]).

Ces résultats expérimentaux font apparaître une certaine relation entre la valeur du rayon atomique d'un élément et son comportement vis-à-vis de la cémentite. Mais, si la valeur du rayon atomique est un guide précieux dans l'étude des solutions solides, la thermodynamique peut donner elle aussi des renseignements de première importance.

Les données thermodynamiques sur les systèmes ternaires Fe — C — M sont encore peu nombreuses. Nous avons eu en communication une récente étude

(*) La mesure de la résistance électrique sur un échantillon fritté est délicate car elle est très sensible aux hétérogénéités.

[31] OSDOIT, Communication privée.

[32] ZACKAY et GŒRING, *Trans. A. I. M. E.*, 1958, **196**, 203-204.

thermodynamique des alliages ternaires Fe — C — M liquides, pour les faibles concentrations du soluté M, étude faite par F. Durand sous la direction de M. le Professeur Bonnier (33). Dans cette étude, les paramètres d'interaction de Wagner $\varepsilon_C^{(M)}$ obtenus par mesures d'activité du carbone, ou calculés à partir des valeurs mesurées de solubilité, sont comparés aux enthalpies libres de formation des composés définis C_xM_y. L'application du modèle des solutions régulières conduit à vérifier la relation :

$$\frac{\varepsilon_C^{(M)}}{2{,}30} + \log \gamma^0 M(Fe) \qquad \frac{1}{RT} \frac{\Delta G_{C-M}^{xS}}{X_C X_M} - \log \gamma^0 C(Fe).$$

La représentation graphique (fig. 10) des résultats

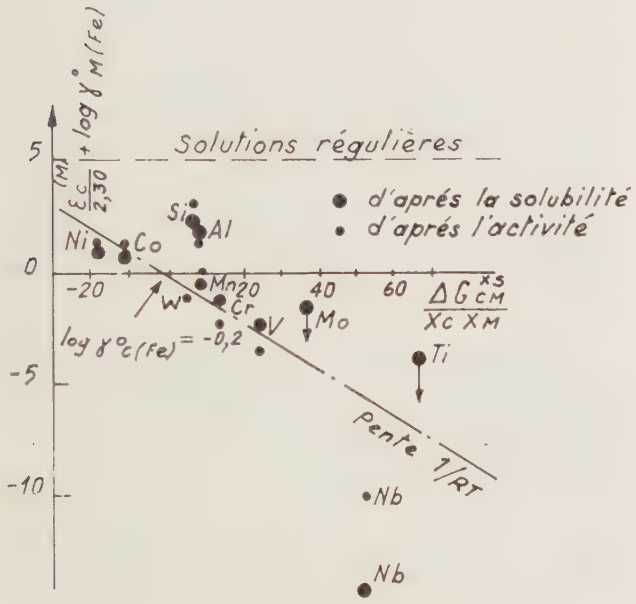

FIG. 10. — *Etude thermodynamique (représentation graphique) d'après* DURAND *et* BONNIER

conduit à un certain classement des éléments ; il est permis de supposer que ce classement trouvé pour l'état liquide reste encore valable dans l'état solide. C'est pourquoi il est intéressant de constater que quatre groupes d'éléments se distinguent qui correspondent aux quatre groupes définis expérimentalement d'après leur action sur la cémentite :

1° le nickel et le cobalt qui se placent au-dessous du fer et déstabilisent la cémentite ;

2° le manganèse, le tungstène, le chrome, le molybdène, le vanadium situés au-delà du fer, qui stabilisent la cémentite ;

3° les éléments comme le titane et le niobium situés très loin du fer. La disparité est trop importante entre l'affinité de ces éléments et celle du fer vis-à-vis du carbone ils fixent le carbone et décomposent la cémentite ;

4° le silicium qui est un graphitisant, et l'aluminium dont le comportement dans les aciers n'est pas totalement élucidé.

Pour compléter les données déjà acquises et pour trouver de nouveaux éléments de généralisation, il nous a paru intéressant de poursuivre l'étude de l'action des métaux sur la cémentite en examinant l'influence du tungstène, et celle des métaux vanadium, niobium et tantale du groupe V. Si nous pouvions préjuger de l'action du tungstène, qui devait être analogue à celle du molybdène, il n'en allait plus de même pour les métaux du groupe V ; ils ont une très grande affinité pour le carbone, et, dans le cas du niobium et du tantale un rayon atomique (R = 1,43 Å) très supérieur à celui du fer. Nous devions nous attendre à ce que le niobium et le tantale aient un comportement analogue à celui du titane. Mais pour le vanadium (R = 1,30 Å), totalement soluble au fer, aucune prévision ne pouvait être faite.

Nous montrerons au cours de cette étude que le tungstène et le vanadium peuvent entrer en solution solide dans la cémentite tandis que le niobium et le tantale décomposent la cémentite en la décarburant. Nos résultats expérimentaux se trouvent être en accord avec les données thermodynamiques du Professeur Bonnier.

Étude des cémentites substituées au tungstène

Le tungstène figure parmi les métaux de transition du groupe VI à côté du chrome et du molybdène. Il a été montré que le taux de substitution du chrome dans la cémentite atteint 22 p. 100 at. (4), celui du molybdène 4 p. 100 at. (7). De même rayon atomique (R = 1,36 Å) que le molybdène dont il est très voisin par ses propriétés chimiques et physiques, le tungstène peut former avec le fer, les carbures mixtes de formule générale : FeWC (34), M_6C, $M_{23}C_6$; ce dernier carbure est ferromagnétique. Le taux de tungstène peut varier de 5 p. 100 à 15 p. 100 dans $M_{23}C_6$ et de 55 p. 100 à 61,2 p. 100 dans M_6C (35). Les différents auteurs (35) à (38) sont d'accord pour admettre que le tungstène peut se substituer en faible proportion au fer dans la cémentite, avec baisse du point de Curie (38). Mais, d'une part le

(33) F. DURAND et E. BONNIER, Faculté des Sciences de Grenoble. Communication privée.

(34) FREUNDLICH, JOSIEN et CHRÉTIEN, *C. R.*, 1956, **242**, 1619 et 2157.

(35) K. KUO, *J. Iron and Steel Inst.*, 1953, **173**, 363-375.

(36) H. J. GOLDSCHMIDT, *J. Iron and Steel Inst.*, 1948, **160**, 345-362.

(37) A. HULTGREEN, *Transactions A. S. M.*, 1947, **39**, 915-967.

(38) SATO et NISHIZAWA, *J. of the Japan Inst. of Metals*, 1956, **20**, n° 6, 340-344.

taux de substitution n'est pas connu et on ne sait s'il varie avec la température, d'autre part l'influence du tungstène sur les propriétés de la cémentite est pratiquement ignorée. Cette cémentite substituée au tungstène doit pourtant jouer un grand rôle lors du revenu d'aciers au tungstène trempés.

Lors de l'étude du diagramme Fe — W — C, Kuo [35] a montré que lorsque le rapport W/C croît, au cours du revenu à 700° C, les différents carbures apparaissent dans l'ordre suivant : Fe_3C, $M_{23}C_6$, CW, M_6C, W_2C. La cémentite qui apparaît en premier lieu sert, en quelque sorte, de vecteur de carbone ; les carbures de tungstène précipitent ensuite en prenant le carbone de la cémentite qui disparaît progressivement. Quand tout le tungstène est précipité sous forme de carbures, la cémentite se reforme à partir du carbone excédentaire. Aux faibles teneurs en tungstène, l'état final après revenu à 700° C est $Fe_3C + CW$.

Nous avons préparé des cémentites substituées au tungstène afin de définir l'influence de cet élément sur la stabilité de la cémentite et éventuellement mettre en évidence la variation de solubilité du tungstène en fonction de la température.

Nous exposerons tout d'abord les méthodes de préparation des cémentites au tungstène, puis les résultats de l'analyse thermomagnétique et cristallographique.

Préparation des cémentites au tungstène. — Nous avons préparé des cémentites substituées au tungstène par carburation de ferro-alliages et par diffusion de tungstène pulvérulent dans la cémentite.

Carburation de ferro-tungstène à moins de 5 p. 100. — Les ferro-tungstènes sont préparés par frittage sous vide à 1 000° C de fer et de tungstène pulvérulents. L'analyse thermomagnétique ne montre pas de variation du point de Curie du fer ($\theta_c = 768°$ C) en fonction de la teneur en tungstène.

La carburation par $CO + H_2$ à 15 p. 100 CO à 550° C d'un ferro-tungstène à 5 p. 100 conduit à une cémentite hétérogène de point de Curie compris entre 180° C et 208° C. Un chauffage au-delà de 900° C n'entraîne pas la décomposition de la cémentite. Le tungstène apparaît nettement comme un élément stabilisant, et la substitution du fer par le tungstène entraîne une baisse du point de Curie. L'étalement du point de Curie après carburation est dû au fait que le ferro-tungstène initial n'est pas parfaitement homogène, la cémentite formée est hétérogène. D'autre part, au cours de la carburation assez longue à 550° C, l'échantillon subit en quelque sorte un recuit dont l'effet est d'éliminer partiellement le tungstène de la cémentite substituée. Un recuit sous vide 12 heures à 900° C permet à la cémentite de s'homogénéiser : après recuit et trempe, le point de Curie de la cémentite est de 188° C. Le maintien à froid, par trempe, de cémentites riches en tungstène est possible.

Par cette méthode, carburation de ferro-tungstène et recuits à différentes températures suivis de trempe, nous avons obtenu une série d'échantillons de point de Curie compris entre 179° C (échantillon trempé de 1 060° C) et 208°-209° C (échantillon trempé de 580° C).

Ces premiers essais nous montrent que le tungstène stabilise la cémentite jusque 1 060° C, que le taux de substitution est fonction de la température, que la substitution du fer par le tungstène entraîne une baisse du point de Curie de la cémentite.

Carburation de ferro-tungstène à plus de 5 p. 100. — La carburation de ferro-tungstène de 5 p. 100 à 17 p. 100 par $CO + H_2$ à 600° C-700° C nous a conduit soit à des mélanges en proportions variables de cémentite substituée $(Fe_{3-x}W_x)C$ et de carbure $(Fe, W)_{23}C_6$ dit carbure de Westgren, soit au carbure $(Fe, W)_{23}C_6$ seul. Nous avons pu noter une variation importante du point de Curie du carbure de Westgren, de 410° C à 310° C : ce fait est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [37].

La carburation du ferro-tungstène de teneur plus élevée, par exemple 20 p. 100, conduit à des mélanges plus complexes, qui semblent évoluer rapidement en fonction des traitements thermiques.

Diffusion de tungstène dans la cémentite. — Puisque le tungstène est un élément stabilisant, nous avons pensé qu'il était possible de préparer des cémentites substituées par diffusion thermique sous vide de métal pulvérulent dans la cémentite.

Nous avons recuit sous vide une série de mélanges de cémentite et de tungstène en poudre, suivant un programme thermique défini : montée lente de 600° C à 650° C pour stabiliser la cémentite, chauffage rapide de 650° C jusqu'à la température de recuit choisie, maintien 24 heures au moins à cette température pour former et homogénéiser la cémentite substituée, trempe à l'eau pour éviter toute évolution au cours du refroidissement.

L'analyse thermomagnétique de ces différents échantillons nous montre que pour les temps de recuit inférieurs à 36 heures au-dessous de 800° C, la présence de tungstène n'affecte pas les propriétés de la cémentite : les variations du point de Curie sont analogues à celles que montre la cémentite pure à la suite de traitements identiques. Au-delà de 800° C, les variations du point de Curie sont les mêmes que celles observées au cours de l'étude des cémentites préparées à partir des ferro-tungstènes.

Les échantillons de rapport $\frac{W}{Fe + W} = 3$ p. 100 se décomposent par recuit au-delà de 900° C. Le dépouillement des clichés de diffraction indique la formation de carbure de tungstène CW à partir de 800° C-850° C. Nous pouvons conclure que la diffusion du tungstène,

très lente en dessous de 800° C ne devient notable qu'au-delà de cette température. Nous avons alors compétition entre la formation du carbure de tungstène CW et la substitution du tungstène dans la cémentite. Le taux de substitution du tungstène dans la cémentite doit être inférieur à 3 p. 100 en poids à 900° C.

Par recuit d'échantillons de rapport :

$$\frac{W}{Fe + W} = 5 \text{ et } 6 \text{ p. } 100$$

nous avons pu atteindre une température de 1 060° C sans observer de décomposition de la cémentite. A cette température sont en présence CW et Fe_3C substituée. Nous pouvons admettre que le taux de substitution du tungstène est voisin de 5 p. 100 en poids à 1 060° C.

Nous avons vu que la diffusion du tungstène dans la cémentite était lente au-dessous de 800° C ; cependant, un recuit suffisamment long de 50 heures à 70 heures, permet d'atteindre sensiblement le taux de substitution limite. Nous avons pensé qu'il était plus simple de préparer des échantillons à 3 p. 100 de tungstène par recuit à 900° C et de leur faire subir ensuite un revenu à différentes températures comprises entre 900° C et 450° C. Les résultats obtenus ainsi concordent bien avec ceux obtenus par diffusion directe.

Étude thermomagnétique des cémentites substituées au tungstène. — Les résultats de l'analyse thermomagnétique des cémentites substituées au tungstène sont groupés sur la courbe (fig. 11) donnant la variation du point de Curie en fonction de la température t de recuit. Cette variation est linéaire entre 600° C et 1 100° C température à laquelle toute la cémentite est décomposée. L'abaissement du point de Curie de 214° C pour la cémentite pure jusqu'à 179° C (cémentite saturée à $t = 1\,060°$ C) est relativement faible comparé à celui provoqué par la substitution d'autres éléments tels que Mn (214° C à — 100° C), Mo (214° C à 115° C) ; cela peut être l'indice d'un taux de substitution assez limité. Pour les températures de revenu inférieures à 600° C, le point de Curie de la cémentite substituée tend vers une limite supérieure voisine de 208° C-209° C. Nous pouvons admettre que le taux de substitution du tungstène dans la cémentite est nul au-dessous de 600° C.

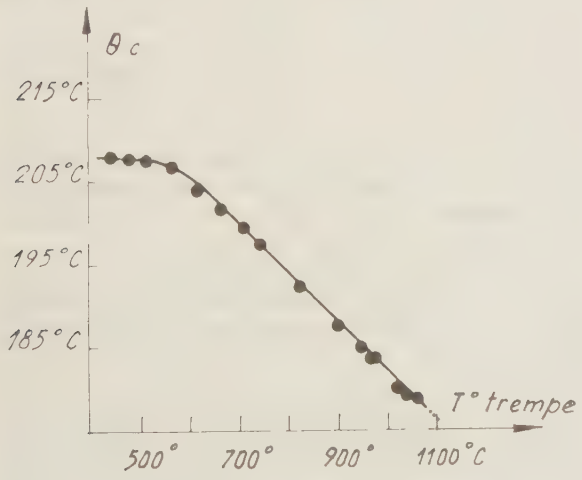

FIG. 11. — *Point de Curie de la cémentite substituée au tungstène en fonction de la température de trempe.*

Étude cristallographique des cémentites substituées au tungstène. — L'étude cristallographique des cémentites substituées au tungstène permet de suivre l'effet de la substitution sur la maille. Les courbes donnant la variation du point de Curie en fonction des paramètres (fig. 12) montrent qu'il y a contraction de la maille suivant « a » et « b », et augmentation de « c » tandis que le point de Curie s'abaisse de 208° C-209° C à 179° C. Les paramètres d'une cémentite substituée, de point de Curie 208° C-209° C après revenu au-dessous de 600° C, sont très voisins de ceux d'une cémentite pure ; ceci confirme bien notre hypothèse que le taux de substitution du tungstène dans la cémentite est nul au-dessous de 600° C.

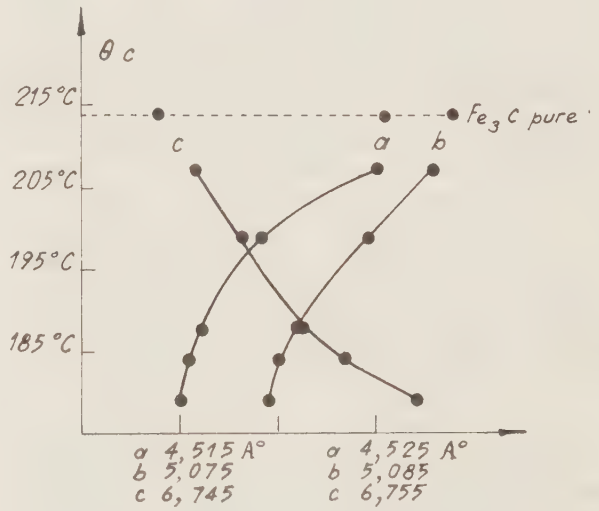

FIG. 12. — *Point de Curie de la cémentite substituée au tungstène en fonction des paramètres.*

L'analyse des déformations imposées au réseau de la cémentite par la substitution du tungstène au fer permet de définir le mécanisme de cette substitution. Nous pouvons différencier dans la cémentite (fig. 7 et 8) les atomes de fer que nous avons appelés Fe_I, situés dans les plans de symétrie de la maille, et les atomes

de fer du type Fe_{II} situés entre les centres de symétrie.

La substitution d'un atome de fer par un autre atome métallique doit se faire avec le minimum de déformation du réseau ; c'est-à-dire que la substitution d'un atome de fer par un atome métallique de rayon atomique supérieur doit se faire préférentiellement dans les positions les moins encombrées stériquement. Dans la cémentite, les distances entre un atome de fer Fe_I et les fers voisins sont de façon générale supérieures aux distances entre un atome de fer Fe_{II} et les fers voisins ; la valeur R = 1,36 Å du rayon atomique du tungstène comparée à celle R = 1,24 Å du fer nous montre que c'est la substitution d'un Fe_I par le tungstène qui entraînera le moins de déformation du réseau. Par ailleurs, dans les carbures mixtes du type $(Fe, W)_6C$ et $(Fe, W)_{23}C_6$ le tungstène se place dans les positions les plus proches du carbone ([36]), c'est-à-dire, par analogie, dans les positions Fe_I pour la cémentite.

S'il en est bien ainsi, nous devons observer une augmentation sensible du paramètre « *c* », ce qui équivaut à un écartement entre les nappes formant le réseau de la cémentite, tandis que les paramètres « *a* » et « *b* » ne doivent être que très peu affectés, puisque les distances $Fe_I - Fe_{II} = 2{,}68$ Å, $Fe_{II} - Fe_{II}$ et $Fe_I - Fe_I = 2{,}65$ Å voisines des directions « *a* » et « *b* » sont supérieures à la somme 2,60 Å des rayons atomiques du fer et du tungstène. Cependant, le renforcement des liaisons métal carbone doit se traduire par une contraction de la maille suivant « *a* » et « *b* ».

Le mode de variation des paramètres des cémentites substituées nous montre bien une augmentation de « *c* », et une diminution de « *a* » et « *b* ». Nous pouvons conclure que le tungstène se substitue aux atomes de fer du type Fe_I dans les plans de symétrie de la maille.

Solubilité du tungstène dans la cémentite. — L'étude thermomagnétique et cristallographique nous montre que le taux de substitution du tungstène dans la cémentite, nul au-dessous de 600° C, est une fonction croissante de la température. L'évolution thermique d'échantillons de rapport $\frac{W}{Fe + W}$ égal à 3 p. 100 et 5 p. 100 indique que la solubilité du tungstène dans la cémentite est voisine de 3 p. 100 en poids à 900° C et de 5 p. 100 en poids à 1 060° C, c'est-à-dire que le taux de substitution maximum est voisin de 1,55 p. 100 at. à 1 060° C.

D'après cette valeur, le taux de substitution limite du tungstène dans la cémentite est inférieur, mais assez voisin du taux de substitution minimum $\left(1{,}64 \text{ p. } 100 \text{ at. } \frac{W}{Fe + W}\right)$ du tungstène dans le carbure $(Fe, W)_{23}C_6$. Ceci concorderait bien avec ce que nous avons observé lors de la carburation de ferro-tungstène à plus de 5 p. 100.

Conclusions. — Le tungstène peut stabiliser la cémentite jusqu'à 1 060° C-1 100° C en se substituant aux atomes de fer du type Fe_I.

La solubilité du tungstène dans la cémentite est fonction croissante de la température ; nulle à 600° C elle atteint une valeur maximale voisine de 1,55 p. 100 at. à 1 060° C.

La substitution du tungstène au fer entraîne une baisse du point de Curie jusqu'à 179° C (cémentite saturée à 1 060° C), elle provoque une augmentation du paramètre « *c* » et une diminution de « *a* » et « *b* ».

Le revenu à une température comprise entre 600° C et 1 060° C d'une cémentite saturée en tungstène à 1 060° C élimine celui-ci de la cémentite sous forme de carbure CW avec libération de ferrite ; l'état final est une cémentite substituée plus pauvre en tungstène que la cémentite initiale. Ce processus est irréversible puisque le tungstène sous forme de carbure CW ne peut se recombiner au fer en donnant des carbures mixtes que par chauffage à température élevée.

La similitude du comportement du tungstène et du molybdène vis-à-vis de la cémentite est assez logique puisque ces éléments jouent un rôle analogue dans les carbures mixtes M_6C et $M_{23}C_6$. Ce sont des stabilisants de la cémentite ; toutefois leur solubilité est assez courte et dans le groupe Cr, Mo, W, nous voyons que le taux de substitution au fer dans la cémentite décroît très rapidement quand nous passons du chrome (22 p. 100 at.) au molybdène (4 p. 100 at.) et au tungstène (1,55 p. 100 at.).

Étude des cémentites substituées au vanadium

Parmi les métaux du groupe V, le vanadium se rapproche du fer bien plus que le niobium et le tantale. De rayon atomique R = 1,30 Å il stabilise le fer α avec lequel il forme une solution solide totale ([39]). Par ailleurs, le vanadium a une très grande affinité pour le carbone comme le montre son rôle dans les aciers spéciaux.

Ces deux caractères du vanadium doivent jouer un rôle essentiel dans son comportement vis-à-vis de la cémentite : va-t-il se substituer au fer et stabiliser la cémentite, ou au contraire, va-t-il s'emparer du carbone et décomposer la cémentite ?

La plupart des chercheurs semblent exclure l'existence de cémentites substituées au vanadium car ils ont porté leur attention sur le carbure VC présent dans les aciers au vanadium après revenu. Quelques publications ([38]), cependant, signalent une possibilité de substitution du vanadium qui stabiliserait la cémentite et diminuerait son point de Curie. Mais aucune étude n'indique l'ordre de grandeur du taux de substitution si bien que les données quantitatives font totalement défaut.

([39]) HANSEN, *Constitution of binary alloys*, édit., 1958, 729-732.

Nous avons tenté et réussi la synthèse de cémentites substituées au vanadium : nous exposerons les différentes méthodes employées avant de donner les résultats de l'analyse thermomagnétique et cristallographique.

Préparation des cémentites substituées au vanadium. — Nous avons préparé des cémentites substituées au vanadium soit par carburation de ferro-alliages, soit par diffusion de vanadium dans la cémentite, soit par traitement thermique d'alliages Fe — C — V.

Carburation de ferro-alliages. — Des alliages Fe — V ont été préparés par fusion sous vide au four H. F. de fer et de vanadium en poudre. Après broyage ces alliages sont carburés par CO + H_2 à 550° C ; la carburation n'est jamais totale car il se produit une passivation de la surface des grains par la pellicule de carbure formée dans les premières heures de l'opération et la carburation ne progresse pas jusqu'au cœur des grains. Il se forme lentement un dépôt de carbone libre quand la carburation est trop prolongée.

La carburation d'un ferro-vanadium à 5 p. 100 par CO + H_2 à 15 p. 100 CO à 550° C conduit à une cémentite hétérogène de point de Curie compris entre 170° C et 200° C. Cet échantillon recuit sous vide 12 heures à 900° C n'est pas encore homogénéisé, mais la cémentite ne se décompose pas. Cette expérience nous donne déjà deux renseignements : d'une part le vanadium a certainement une action stabilisante, d'autre part la diffusion du vanadium est très lente au-dessous de 900° C. Nous avons abandonné cette méthode car elle nous a paru peu intéressante pour préparer des échantillons homogènes en quantités suffisantes.

Diffusion du vanadium dans la cémentite pure. — Nous avons tenté de faire diffuser dans la cémentite pure du vanadium broyé en poudre très fine. Quels que soient le rythme de chauffage, lent ou rapide jusqu'à la température étudiée et la durée de recuit, nous n'avons jamais observé de diffusion du vanadium dans la cémentite au-dessous de 900° C ; mais à cette température toute la cémentite est décomposée. Après recuit au-delà de 900° C on observe cependant de faibles quantités de cémentite substituée à bas point de Curie ; au-delà de 1 000° C la quantité de cémentite formée est plus importante. Cette cémentite substituée résulte non pas de la diffusion du vanadium dans la cémentite initiale, mais de la formation à haute température d'une cémentite substituée stable à partir de l'alliage Fe — C — V : en effet il ne peut s'agir de la cémentite initiale puisqu'elle est totalement décomposée au-delà de 900° C. Ces résultats conduisent à envisager comme possible la synthèse de cémentite au vanadium à température supérieure à 1 000° C à partir des alliages Fe — C — V.

Préparation de cémentite substituée à partir des alliages Fe—C—V. — Nous avons préparé des mélanges Fe — C — V soit à partir des éléments en poudre, soit en partant de Fe_3C — C — V. Il est préférable d'utiliser Fe_3C car la dispersion du carbone dans la masse est beaucoup plus régulière. Un essai préliminaire nous a permis d'évaluer à environ 5 p. 100 le taux de substitution maximum du vanadium dans la cémentite.

Nous avons adopté pour le mélange Fe — C — V un rapport $\frac{V}{Fe + V} = 10$ p. 100 : de cette manière le vanadium est certainement en excès par rapport à la quantité nécessaire pour saturer la cémentite. La quantité de carbone est calculée de façon à combiner tout le fer sous forme de cémentite Fe_3C et tout le vanadium sous forme de carbure VC.

Toutes les préparations ont été faites par recuit sous vide à des températures comprises entre 1 000° C et 1 150° C, suivi de trempe. Les échantillons se présentent sous forme de petits lingots très cristallins d'aspect métallique, cassants, faciles à broyer.

L'étude d'échantillons prélevés, après des temps de recuit croissant de 50 heures en 50 heures, permet d'établir le mécanisme de la formation de la cémentite.

Un échantillon recuit 50 heures à 1 080° C et trempé, montre à l'analyse thermomagnétique (fig. 13, courbe I)

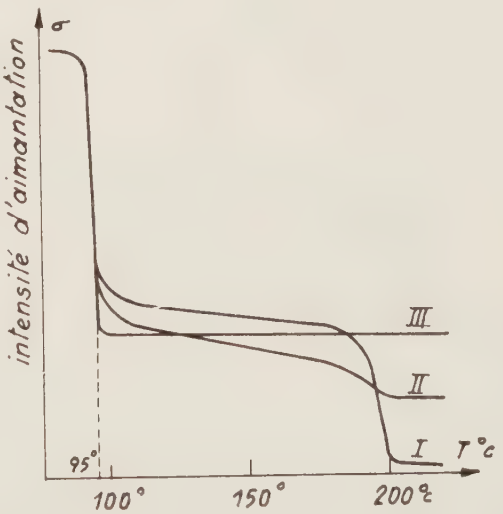

FIG. 13. — *Analyse thermomagnétique de cémentites substituées au vanadium après recuit de 50, 100 et 150 heures.*

un premier point de Curie à 95° C correspondant à une quantité importante de cémentite très substituée, un deuxième point de Curie qui correspond à une quantité moindre de cémentite très peu substituée ; le résidu d'aimantation est dû à la ferrite excédentaire. Cet échantillon broyé, recuit une deuxième fois 50 heures à 1 080° C et trempé, montre à l'analyse thermomagnétique (fig. 13, courbe II) que la phase cémentite

de point de Curie 200° C disparaît progressivement au profit de la phase de point de Curie 95° C avec apparition d'un peu de ferrite. Après un troisième cycle thermique identique, nous ne sommes plus en présence que d'une seule phase cémentite de point de Curie 95° C (fig. 13, courbe III), à côté de la ferrite excédentaire et du carbure de vanadium VC identifié par cristallographie.

Le carbure de vanadium déjà présent après le premier recuit va en quantité croissante. Après 100 heures de recuit, nous pouvons admettre que tout le vanadium est combiné au carbone, sous forme de carbure VC et du carbure mixte $(Fe_{3-x}V_x)C$ qui est la cémentite substituée.

L'évolution des différentes phases au cours du recuit à 1 080° C peut s'expliquer à l'aide des diagrammes Fe — C, Fe — V, V — C.

Nous portons rapidement à 1 000° C-1 100° C un mélange Fe, Fe_3C, V, C tel que $\frac{V}{V+Fe} = 10$ p. 100. A cette température la cémentite se décompose immédiatement en donnant de l'austénite saturée en carbone et du graphite très divisé. Comme la température est bien supérieure à 900° C, le vanadium diffuse rapidement dans l'austénite ; mais le diagramme Fe — V nous montre que la solubilité du vanadium dans l'austénite est très faible. Deux phénomènes se passent alors simultanément : d'une part, dès que le taux de vanadium atteint une certaine valeur dans l'austénite, celle-ci se transforme en ferrite car le vanadium stabilise la phase α. Comme la teneur globale en vanadium correspond au domaine de la phase α, l'austénite disparaît rapidement au profit de la ferrite. D'autre part, du fait de la rapide diffusion du carbone à ces températures, il précipite d'une part du carbure de vanadium VC, d'autre part de la cémentite qui a deux origines : l'une provient de l'austénite, elle est pauvre en vanadium puisque l'austénite est elle-même très pauvre ; l'autre vient de la ferrite, elle est plus riche en vanadium puisque le vanadium se substitue préférentiellement dans la phase α.

La cémentite faiblement substituée, issue de l'austénite s'enrichit en vanadium au cours du recuit en libérant du fer α. Cette évolution de la cémentite provenant de l'austénite est beaucoup plus lente que celle de la cémentite précipitée de la ferrite et impose la longue durée du recuit nécessaire pour atteindre une phase cémentite homogène.

Le vanadium étant totalement soluble dans la ferrite, la cémentite qui précipite de la phase α est déjà fortement substituée, et au cours du recuit elle atteint rapidement la teneur maximale en vanadium.

Au cours du recuit, il y a compétition entre la formation de VC et Fe_3C substituée, le vanadium en excès par rapport à la quantité nécessaire pour saturer la cémentite formée précipitera totalement sous forme de carbure VC puisque nous sommes en présence d'une quantité de carbone suffisante.

Le phénomène de coexistence de deux phases cémentites distinctes a été observé lors de l'étude des cémentites au manganèse [5] ; il se rencontre souvent dans les aciers ce qui explique certaines divergences sur les carbures extraits par électrolyse. Il faut en principe assez peu d'élément substituant pour stabiliser la cémentite ; mais, dans le cas du vanadium à une température donnée il existe une valeur maxima du taux de substitution qui est atteinte après un temps de recuit dont la durée est fonction de la teneur de la matrice et de l'écart entre le taux de substitution de la cémentite initiale peu substituée et de la cémentite saturée.

Tous nos échantillons ont été préparés par synthèse directe à partir des mélanges (Fe, Fe_3C), V, C, par recuit de 120 heures entre 1 000° C et 1 150° C suivi de trempe. La cémentite homogène ainsi obtenue se trouve en présence de carbure de vanadium VC et de ferrite. Dans certains cas, nous avons obtenu des échantillons composés presque uniquement de cémentite et de carbure VC, les quantités de ferrite étant très faibles.

Par revenu à température inférieure à 1 000° C d'échantillons préparés entre 1 000° C et 1 100° C, nous avons pu suivre la variation du taux de substitution du vanadium dans la cémentite en fonction de la température.

Au-dessus de 800° C un temps de revenu inférieur à 50 heures suffit pour atteindre l'équilibre. Au-dessous de 800° C le temps de revenu est plus important, au-dessous de 600° C le phénomène est extrêmement lent (fig. 14). L'élimination du vanadium de la cémentite

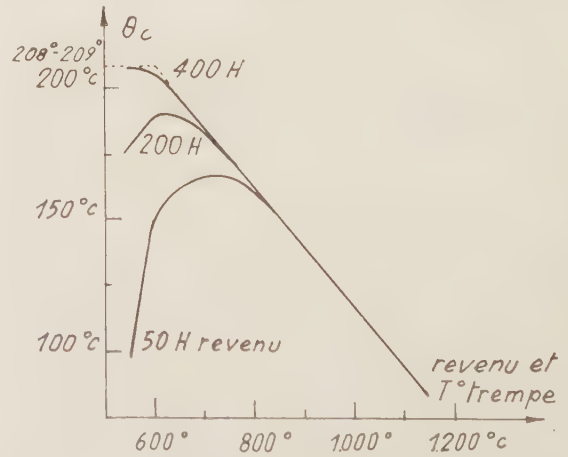

FIG. 14. — *Point de Curie de cémentites substituées au vanadium en fonction de la température pour des durées de revenus variables.*

sursaturée se fait avec destruction partielle de la cémentite en ferrite et précipitation du carbure VC ;

ce processus est irréversible de sorte que nous pouvons arriver à la destruction presque totale de la cémentite après quelques cycles thermiques entre 600° C et 800° C. La fraction de cémentite résiduelle due à l'excès du carbone par rapport au vanadium se trouvera alors en présence de ferrite et de la totalité du vanadium sous forme de carbure VC.

Étude thermomagnétique des cémentites substituées au vanadium. — L'étude thermomagnétique des cémentites substituées au vanadium nous a permis de suivre la variation du point de Curie en fonction de la température de recuit, qui traduit la variation de la solubilité du vanadium dans la cémentite avec la température.

La variation du point de Curie (fig. 15) en fonction

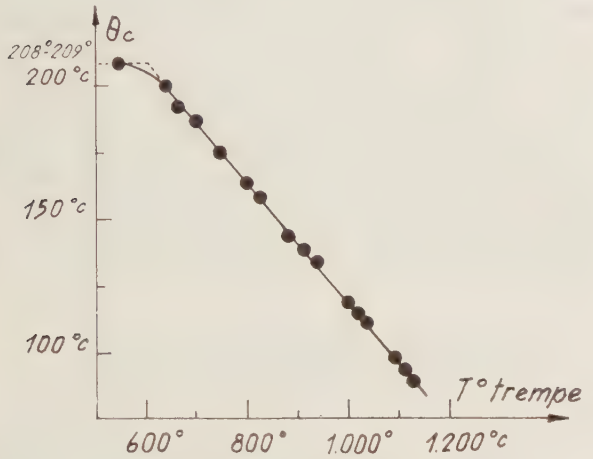

FIG. 15. — *Point de Curie de la cémentite substituée au vanadium en fonction de la température de trempe.*

de la température de recuit est pratiquement linéaire ; nous avons observé une certaine dispersion des points expérimentaux aux températures inférieures à 750° C, due à la lenteur de la diffusion du vanadium lors de revenu à ces températures. Les points figurés sur la courbe pour les températures inférieures à 750° C sont obtenus par revenu prolongé de 5 à 20 jours, durée au-delà de laquelle nous n'avons plus enregistré de variation. Par extrapolation, nous pouvons dire que pour une température voisine de 600° C, le point de Curie de la cémentite atteint une valeur voisine de 210° C qui est celle du point de Curie d'une cémentite pure recuite à cette température. Le taux de substitution du vanadium dans la cémentite doit être nul au-dessous de 600° C ; mais il est bien entendu que par simple refroidissement et à plus forte raison par trempe, il est possible de maintenir stables au-dessous de 600° C des cémentites sursaturées en vanadium. Au-delà de 1 150° C la cémentite se décompose lentement, nous approchons sensiblement de la température de fusion que nous pensons être voisine de 1 200° C. Les échantillons fondus ne contiennent plus de cémentite.

La grande variation du point de Curie de $\theta_c = 214°$ C jusque $\theta_c = 90°$ C (Recuit à 1 130° C) laisse supposer que le taux de substitution du vanadium dans la cémentite doit être assez élevé.

Étude cristallographique des cémentites substituées au vanadium. — La mesure précise des paramètres nous montre que le vanadium a un effet sensible sur la maille de la cémentite. Nous observons une diminution des paramètres « *a* » et « *b* », une augmentation de « *c* ». La variation des paramètres (fig. 16) est faible quand le point de Curie passe de 214° C à

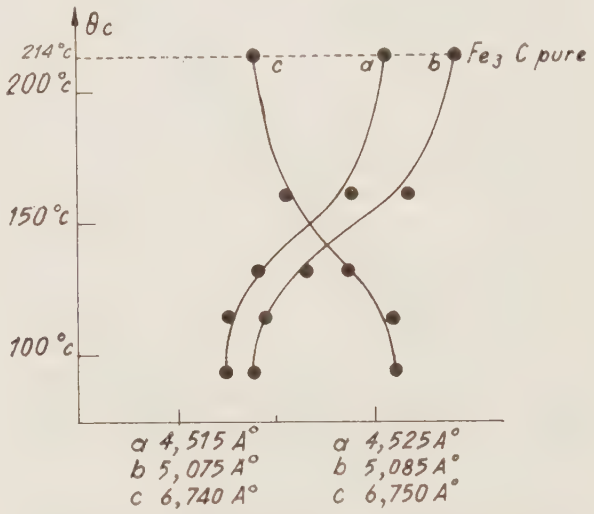

FIG. 16. — *Point de Curie de la cémentite substituée au vanadium en fonction des paramètres.*

170° C ; au-delà et jusque $\theta_c = 120°$ C, elle est beaucoup plus marquée. Quand le point de Curie passe de 120° C à 90° C les paramètres tendent vers une valeur limite qui correspond au taux de substitution maximum.

Le vanadium doit se substituer aux atomes de fer du type Fe_I dans la cémentite. C'est en effet dans les positions Fe_I que la substitution se fera avec la moindre déformation du réseau et que le vanadium pourra le mieux satisfaire sa tendance à se lier au carbone (*).

Dosage du vanadium substitué. — Afin de connaître avec une précision suffisante le taux de substi-

(*) Le carbure de vanadium qui se forme au cours des différents traitements thermiques présente de légères variations de paramètres dues à des écarts à la stœchiométrie par défaut de carbone.

Thèse W. STUCKENS, 1963 (*c.*).

tution du vanadium dans la cémentite, nous avons différencié par dosage le vanadium sous forme de carbure VC et le vanadium substitué au fer dans la cémentite.

L'action d'une solution éther-alcool à 1 p. 100 HCl, sur un mélange cémentite substituée-carbure de vanadium-ferrite, élimine la ferrite. Une attaque par SO_4H_2 au 1/2 dissout toute la cémentite sans altérer le carbure de vanadium VC. Le carbure VC est dissous en milieu sulfonitrique. Nous pouvons ainsi doser le vanadium séparément dans les différentes phases.

La détermination du vanadium se fait par oxydation en V^{5+} par le persulfate d'ammonium et titrage, suivi potentiométriquement, par le sulfate ferreux. Les résultats de l'analyse (fig. 17) montrent que le

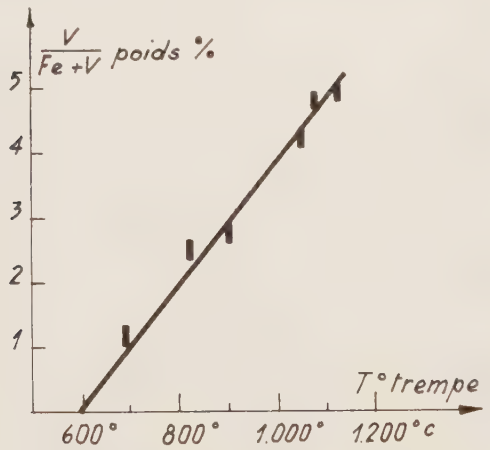

FIG. 17. — *Taux de substitution du vanadium dans la cémentite en fonction de la température.*

taux de substitution est pratiquement linéaire en fonction de la température ; il atteint une valeur maximale voisine de 5,6 p. 100 at. à 1 130° C et s'annule vers 600° C. Ces résultats analytiques confirment bien ceux des analyses thermomagnétiques et cristallographiques et permettent d'expliquer l'évolution des aciers au vanadium au cours des revenus qui provoquent un durcissement secondaire.

Avant le traitement de revenu, le vanadium se trouve en partie en solution solide dans la matrice, en partie dans la cémentite substituée, en partie sous forme du carbure VC. Le revenu fait sortir le vanadium de la cémentite sursaturée, sous forme de carbure VC, avec libération de ferrite ; la cémentite déstabilisée se décompose partiellement. De même le vanadium, en solution solide dans la matrice diffuse, se combine au carbone libre ou réagit sur la cémentite suivant le schéma $Fe_3C + V \rightarrow 3\,Fe + VC$. Ce phénomène étant irréversible la dureté, après revenu, due à la précipitation du carbure VC, demeure stable car le carbure VC dispersé dans la matrice ne coalesce pas. Nous avons observé que les revenus à température inférieure à 600° C sont inefficaces pour éliminer le vanadium de la cémentite : cette température marque le seuil au-delà duquel doivent s'effectuer les revenus d'aciers au vanadium.

Conclusions. — Le vanadium a une action stabilisante très marquée sur la cémentite. Les cémentites substituées au vanadium sont stables jusqu'à 1 150° C. Le taux de substitution varie avec la température ; nul à 600° C il atteint 5,6 p. 100 at. à 1 130° C. L'étude thermomagnétique et cristallographique montre que la substitution se traduit par un abaissement très important du point de Curie de 210° C (cémentite saturée à 600° C) jusqu'à 90° C (cémentite saturée à 1 130° C) et que la maille subit de légères déformations : diminution des paramètres « *a* » et « *b* », expansion suivant « *c* ». Ce mode de variation des paramètres s'explique bien en admettant que le vanadium se substitue dans les positions Fe_I situées dans les plans de symétrie de la maille. L'interprétation de cette position de substitution est analogue à celle que nous avons donnée dans le cas du tungstène.

Action du niobium et du tantale sur la cémentite

Le niobium et le tantale sont utilisés depuis longtemps en métallurgie sous forme de ferro-alliages, en particulier pour améliorer la résistance à la corrosion, la résistance à la rupture et au fluage à haute température des aciers réfractaires. Ce dernier effet est attribué à la précipitation à chaud des phases intermétalliques Fe_2Nb et Fe_2Ta, précipitation qui entraîne un durcissement de la matrice.

Le niobium et le tantale se combinent très facilement aux éléments non métalliques des aciers, en particulier au carbone. Cette propriété importante est généralement mise à profit ; citons l'exemple des aciers austénitiques où l'addition de faibles quantités de niobium ou de tantale améliore fortement la résistance à la corrosion intergranulaire.

Si leur rôle décarburant ne fait aucun doute, il a parfois été dit qu'il était néfaste d'utiliser conjointement le niobium et le tantale. Par ailleurs, le mécanisme de la décarburation n'est pas élucidé et l'on ne sait si l'état final constitué par NbC ou TaC est atteint directement ou par passage par un carbure mixte. L'existence de carbures ternaires du type M_6C : $Nb_3(M', M'')_3C$, $Ta(M', M'')_3C$ est en effet signalée [40], mais à notre

[40] K. KUO, *Acta Metallurgica*, mai 1953, I.

connaissance il n'existe pas de carbure mixte $(Fe, Nb)_xC_y$ ou $(Fe, Ta)_xC_y$.

Nous avons étudié le comportement du niobium et du tantale vis-à-vis de la cémentite pour établir le mécanisme de la décarburation et le cas échéant différencier l'action de ces deux éléments.

Nous avons utilisé du niobium pulvérulent à 99,8 p. 100 contenant moins de 0,1 p. 100 de tantale. Nous disposions également de tantale en poudre à 99,8 p. 100. Ces deux échantillons contenant de faibles quantités d'oxygène étaient préparés à température élevée. Nous avons employé d'autre part du niobium préparé à basse température. Cette méthode de préparation est basée sur la réduction par l'hydrogène des chlorures de valence inférieure à 5, par étapes successives jusqu'à 675° C ([41]). Elle permet d'obtenir un métal très pur, exempt d'oxygène, sous forme de poudre très divisée ; les clichés de diffraction de cette poudre présentent d'ailleurs des raies élargies traduisant une organisation imparfaite du réseau.

L'étude des diagrammes Fe — Nb ([42]) et Fe — Ta ([43]) montre que le niobium et le tantale donnent une très courte solution solide avec le fer ; ils forment des phases intermétalliques Fe_2Nb, Fe_2Nb_3, Fe_2Ta. Les systèmes Nb-C ([44]) et TaC ([45]) mettent en évidence les monocarbures NbC et Ta-C, et les hémicarbures Nb_2C et Ta_2C. Ces carbures présentent des écarts à la stœchiométrie.

Nous avons tenté de préparer des cémentites substituées au niobium ou au tantale par carburation de ferro-alliages, par synthèse directe à partir d'alliages fer-carbone-niobium ou tantale, par diffusion du métal pulvérulent dans la cémentite pure.

Carburation de ferro-niobium et de ferro-tantale. — Les ferro-alliages sont préparés par frittage sous vide à 1 000° C-1 200° C de fer et de niobium ou de tantale en poudre. L'analyse thermomagnétique ne montre pas de variation du point de Curie du fer ($\theta_c = 768°$ C) en fonction de la teneur en niobium ou en tantale. L'étude cristallographique révèle la présence des phases intermétalliques Fe_2Nb et Fe_2Ta. Celles-ci se forment lentement à haute température et pour des teneurs suffisantes en niobium ou en tantale elles migrent vers la surface des échantillons où elles se présentent sous forme de microcristaux brillants et durs. Nous avons préparé par synthèse ces différentes phases à l'état pur afin de faciliter leur identification.

La carburation d'un ferro-niobium à 2 p. 100 at. par $CO + H_2$ à 550° conduit à une cémentite homogène de point de Curie 214° C. Nous avons divisé cet échantillon en différentes fractions que nous avons recuites sous vide à des températures comprises entre 600° C et 1 000° C. L'analyse thermomagnétique de ces échantillons recuits et trempés montre que les variations de point de Curie sont celles d'une cémentite pure traitée dans les mêmes conditions. Il apparaît très vite une quantité de ferrite importante, au-delà de 900° C il ne subsiste que des traces de cémentite. Nous avons repris les mêmes expériences pour des teneurs en niobium et en tantale s'élevant jusqu'à 5 p. 100 at. ; nous avons toujours observé une décomposition rapide de la cémentite au cours des différents recuits. La conclusion qui s'impose est qu'au cours de la carburation il ne se forme pas de cémentite substituée au niobium ou au tantale.

L'étude cristallographique au moyen du diffractomètre de ces mêmes échantillons met en évidence la destruction de la cémentite. La qualité des clichés de diffraction décroît rapidement quand la température de recuit augmente. Tandis que leur intensité diminue, les raies de diffraction s'élargissent et empiètent les unes sur les autres, jusqu'à disparition totale de la structure cémentite. La qualité des diagrammes ne permet pas un calcul précis des paramètres de la cémentite en voie de décomposition; toutefois, aux erreurs près, nous pouvons noter une faible contraction du volume de la maille.

Cette évolution de la cémentite en présence de niobium ou de tantale est à rapprocher de celle de la cémentite pure au cours des traitements thermiques et tend à confirmer l'existence de lacunes de carbone dans ce composé.

Étude d'alliages synthétiques Fe — Nb — C et Fe—Ta—C. — Nous avons étudié des alliages Fe—Nb—C et Fe — Ta — C à différentes teneurs en niobium et en tantale, et pour des rapports $\frac{\text{Nb ou Ta}}{\text{C}}$ at. allant jusqu'à 10. Ces alliages sont préparés à partir des métaux en poudre ; le carbone est ajouté sous forme pulvérulente ou sous forme de cémentite. Après homogénéisation par broyage ces mélanges sont recuits sous vide à des températures comprises entre 600° C et 1 200° C, au moins 24 heures. Les échantillons recuits au-delà de 1 000° C sont également examinés après revenu à température plus basse.

L'étude thermomagnétique de ces différents échantillons ne révèle la présence que de ferrite, et pour ceux recuits au-dessous de 1 000° C, de faibles quantités de cémentite de point de Curie mal défini 200° C à 210° C. Pour les teneurs en niobium et en tantale 3 ou 4 fois supérieures à la quantité théorique nécessaire à la

([41]) P. FRÈRE, Thèse Paris, 1961, *Ann. Chim.*, 1962, **7**, 13e série.
([42]) H. J. GOLDSCHMIDT, *Research G. B.*, 1957, **10**, n° 7, 289-291.
([43]) GENDERS et HARRISON, *J. Iron and Steel Inst.*, 1936, **134**, II, 173.
([44]) BRAUER et LESSER, *Z. Metallk.*, 1959, **50**, 8-10.
([45]) LESSER et BRAUER, *Z. Metallk.*, 1958, **49**, 622-626.

fixation du carbone, après recuit au-delà de 1 000° C, nous n'observons plus aucune trace de cémentite, même après revenu à température plus basse.

L'analyse cristallographique met en évidence la formation des carbures NbC et TaC dès les plus basses températures. Les phases intermétalliques Fe_2Nb et Fe_2Ta n'apparaissent que pour les échantillons recuits au-delà de 900° C. Tant que le taux de niobium ou de tantale reste assez inférieur au taux nécessaire pour fixer tout le carbone, il ne se forme que très peu de phase intermétallique, mais dès que cette teneur est approchée, ces phases apparaissent rapidement. Ceci explique qu'un excès important de niobium ou de tantale soit nécessaire pour fixer tout le carbone, car une partie de ces éléments précipite sous forme de phase intermétallique avant de pouvoir se combiner au carbone. Dans le cas d'échantillons contenant un grand excès de niobium ou de tantale, à côté des monocarbures NbC et TaC et des phases intermétalliques Fe_2Nb et Fe_2Ta, nous n'avons pu déceler que des traces d'hémicarbures Nb_2C ou Ta_2C. Les fractions de cémentite présentes dans les échantillons recuits au-dessous de 1 000° C ont les mêmes caractères que celles formées au cours de recuits d'alliages fer-carbone purs et nous pouvons exclure la présence de cémentite substituée. Nous n'avons également jamais observé l'existence d'un carbure mixte $(Fe, Nb)_xC_y$ ou $(Fe, Ta)_xC_y$ de type autre que la cémentite.

Diffusion du niobium et du tantale dans la cémentite pure. — Afin de pouvoir écarter définitivement la possibilité de substitution du fer par le niobium ou le tantale dans la cémentite, et de définir le mécanisme de la décarburation, nous avons repris une série d'essais par diffusion de métal pulvérulent dans la cémentite pure.

Nous avons observé que même à température relativement basse la cémentite en présence de niobium ou de tantale se décompose très rapidement. Dès 600° C l'analyse cristallographique permet d'identifier les carbures NbC et TaC. Des essais au-dessous de 600° C nous ont montré que la décomposition de la cémentite en présence de niobium ou de tantale pouvait commencer bien au-dessous de la température 625° C-630° C que nous avons notée pour la cémentite pure.

Un échantillon de cémentite en présence d'un excès de niobium montre à l'analyse thermomagnétique (300°/heure) un début de décomposition rapide dès 570° C, se traduisant par l'apparition de ferrite. Si nous refroidissons rapidement cet échantillon et le réchauffons à nouveau, la décomposition se poursuit dès 530° C ; après un nouveau refroidissement, cette décomposition reprend au chauffage au-dessous de 500° C, plus lentement. Le point de Curie de la cémentite s'abaisse de 214° C jusqu'à 205° C dans le cas présent. D'autres essais nous ont montré des variations du point de Curie parfois plus importantes, mais nous n'avons pas observé d'abaissement systématique du point de Curie de la cémentite sous l'action du niobium ou du tantale ; il est en effet facile de comprendre que la diffusion intervenant très peu à ces basses températures, il est difficile d'aboutir à un produit homogène. L'étape intermédiaire qui serait une cémentite partiellement décarburée n'est pas toujours respectée et nous n'observons le plus souvent que la réaction globale :

$$Fe_3C + Nb \rightarrow NbC + 3\,Fe_\alpha$$

au lieu de la décarburation partielle progressive :

$$Fe_3C + xNb \rightarrow Fe_3C_{1-x} + xNbC.$$

Ces essais de diffusion du niobium et du tantale dans la cémentite pure nous ont montré que ces éléments provoquent la décomposition de la cémentite déjà au-dessous de 500° C en la décarburant pour former les carbures stables NbC et TaC. Nous pensons que les baisses du point de Curie de la cémentite parfois observées sont dues à une décarburation partielle de celle-ci et non à un effet de substitution du niobium ou du tantale au fer.

Conclusions. — L'étude de l'action du niobium et du tantale nous a montré que ces éléments, par leur grande affinité pour le carbone, provoquent une destruction rapide et irréversible de la cémentite au profit des carbures NbC et TaC. A ce point de vue, le niobium et le tantale jouent un rôle identique ; leur utilisation comme éléments décarburants dans les aciers ne semble pas exiger a priori l'emploi du niobium exempt de tantale ou inversement de tantale exempt de niobium. Il convient cependant de souligner le fait que pour une charge égale le niobium est deux fois plus efficace que le tantale, étant donné le rapport de leurs masses atomiques.

Les variations de point de Curie et de paramètres de la cémentite sous l'action du niobium et du tantale doivent être attribuées à une décarburation partielle progressive conduisant à une cémentite non stœchiométrique par lacunes de carbone. Nous pouvons exclure la possibilité d'existence de cémentite substituée au niobium ou au tantale. Outre les données thermodynamiques nettement défavorables, le rayon atomique commun (R = 1,43 Å) de ces éléments comparé à celui du fer (R = 1,24 Å) laisse supposer que la substitution d'un atome de fer par un atome de niobium ou de tantale imposerait une distorsion trop grande au réseau de la cémentite.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude de l'évolution de la cémentite en fonction des traitements thermiques montre que ce carbure admet des écarts à la stœchiométrie par lacunes de carbone ; la cémentite peut être ainsi stabilisée jusqu'au-delà de 900° C, alors que la décomposition intervient normalement dès 750° C au cours d'un chauffage rapide et dès 620° C-630° C au cours d'un chauffage lent.

L'examen de quelques propriétés physiques de la cémentite pure, sur des échantillons en poudre a permis de mettre en évidence une forte anisotropie dilatométrique à basse température suivant l'axe « c ». La mesure du moment magnétique conduit à la valeur 5,625 ± 0,015 μ_β/ groupe Fe_3C.

Nous avons pu déterminer les conditions de frittage de la cémentite en vue de préparer des échantillons massifs. Quelques essais de mesures de propriétés physiques sur des échantillons frittés nous ont donné en première approximation les valeurs suivantes :

— dureté $HV_{300\,g} = 1\,030$ kg/mm²,
— coefficient de dilatation $\alpha_{220°C-550°C} = 16.10^{-6}$/°C,
— potentiel de dissolution en solution de sel de Mohr (19,6 g/100 cm³) $e \simeq -300 \pm 20$ mV/e. c. s.

L'étude de l'action du tungstène et des métaux vanadium, niobium et tantale du groupe V, montre que le tungstène et le vanadium sont des éléments stabilisants de la cémentite tandis que le niobium et le tantale décomposent la cémentite en fixant le carbone.

Le tungstène peut stabiliser la cémentite jusqu'au-delà de 1 060° C. Le taux de substitution est une fonction croissante de la température ; il est nul au-dessous de 600° C, atteint une valeur maxima voisine de 1,55 at. p. 100 à 1 060° C. La substitution provoque une baisse du point de Curie de 208°-209° C à 179° C (cémentite saturée à 1 060° C) et une modification des paramètres qui s'interprète par la substitution du tungstène aux atomes de fer Fe_I. Le revenu d'une cémentite substituée au tungstène fait sortir celui-ci de la cémentite sous forme de carbure CW avec destruction partielle de la cémentite en ferrite et formation d'une cémentite moins substituée.

Le vanadium a une action plus marquée que le tungstène. Il stabilise la cémentite jusqu'à 1 150° C. Le taux de substitution qui est fonction croissante et linéaire de la température est nul au-dessous de 600° C, atteint 5,6 at. p. 100 à 1 130° C. La substitution entraîne une baisse du point de Curie de 208°-209° C à 90° C (cémentite saturée à 1 130° C) et modifie les paramètres de la maille. Comme dans le cas du tungstène les variations de paramètres s'interprètent bien en admettant que le vanadium se substitue aux atomes de fer Fe_I. Le revenu d'une cémentite substituée au vanadium élimine ce dernier de la cémentite sous forme de carbure VC avec destruction partielle de la cémentite en ferrite et formation d'une cémentite moins substituée.

Le niobium et le tantale jouent le même rôle vis-à-vis de la cémentite : ils provoquent la décomposition de la cémentite en la décarburant et forment les carbures NbC et TaC. Par action ménagée du niobium ou du tantale, la décarburation peut être progressive et passer par l'étape intermédiaire d'une cémentite non stœchiométrique par défaut de carbone. Le grand excès de niobium ou de tantale nécessaire pour fixer tout le carbone dans les aciers ou alliages est dû au fait qu'une partie de ces éléments d'addition précipite sous forme de phases intermétalliques avec le fer (Fe_2Nb, Fe_2Ta).

En résumé, ces recherches :

— apportent des données physico chimiques nouvelles quant à la stabilité, aux écarts stœchiométriques, aux propriétés élémentaires : magnétisme, dureté, coefficient de dilatation, résistivité électrique, potentiel de dissolution de la cémentite,

— montrent le rôle de stabilisant que peuvent jouer le tungstène et le vanadium vis-à-vis de la cémentite et le mécanisme de destruction par décarburation qui caractérise l'action du niobium et du tantale.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Méthode des contrôles du frittage

Vu et approuvé :
Paris, le 15 octobre 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE,

W. STUCKENS

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

Dépôt légal : 1963, 2e trimestre, N° d'ordre 4062. Masson et Cie, éditeurs, Paris
Printed in France, Imprimerie Barnéoud S. A., Laval, N° 4622 — 5-1963.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 8**, 1963